UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GH. ASACHI" IAŞI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ŞI PROTECŢIA MEDIULUI

COLECTIVUL DE CHIMIE FIZICĂ

CHIMIE FIZICĂ

Caiet de laborator

CHIMIE FIZICĂ

2009

CUPRINS

NORME SPECIFICE DE PROTECȚIA MUNCII

Art.13. Toţi lucrătorii din laboratoarele de analize fizico-chimice sunt obligaţi să utilizeze echipamentul de protecţie adecvat, conform Nominativului-cadru de acordare şi utilizare a echipamentului individual de protecţie emis de Ministerul Muncii şi Protecţiei Sociale.

Organizarea locului de munca şi activității

Art.14. Şeful de laborator răspunde de aplicarea şi respectarea tuturor normelor de securitate a muncii în timpul efectuării analizelor fizico-chimice.

Art.15. Accesul în laboratoare sau în incinta acestora este permis numai cu consimţământul conducerii laboratorului.

Art.17. Se vor evita deplasările inutile la locurile de muncă.

Art.18. Căile de acces ale laboratoarelor vor fi menţinute libere şi curate, îndepărtându-se imediat materialele şi scurgerile căzute pe pardoseală.

Art. 26. După terminarea lucrului, aparatele electrice se vor deconecta.

Art. 28. În încăperile cu pericol de incendiu sunt interzise: fumatul, intrarea cu foc deschis.

Art. 35. La executarea lucrărilor de laborator vor participa cel puţin două persoane.

Prevederi de securitate a muncii la efectuarea analizelor fizico-chimice

Art. 72. Scoaterea substanţelor toxice, şi în general, a oricărei substanţe toxice din laborator, precum şi efectuarea de experienţe neautorizate sunt strict interzise.

Art. 73. Conducătorul laboratorului va lua măsuri în vederea respectării legislaţiei care reglementează regimul substanţelor şi produselor toxice.

Art. 74. La primirea şi folosirea substanţelor pentru experienţe trebuie citite cu atenţie etichetele.
Art. 78. Analizele vor fi efectuate numai în recipiente curate.
Art. 87. Chiuvetele din laboratoare vor fi folosite pentru depozitarea provizorie a vaselor murdare, pentru spălări accidentale, pentru deversarea unor lichide nevătămătoare şi nepericuloase, care vor fi diluate în prealabil cu apă.
Art. 98. Lucrările cu substanţe nocive şi acizi concentraţi sau de încălzire a substanţelor toxice, în vas deschis, trebuie executate numai sub nişă, al cărei tiraj se va verifica în prealabil, pentru ca să corespundă gradului admis de toxicitate al substanţelor cu care se lucrează.
Art. 103. Este interzis să se lucreze cu substanţe necorespunzătoare sau care nu sunt precis identificate.
Art. 110. Pentru a mirosi o substanţă, gazul sau vaporii trebuie îndepărtaţi spre manipulant, prin mişcarea mâinii, cu foarte mari precauţiuni, neaplecând capul deasupra vasului şi fără a inspira profund.
Art. 118. Spălarea aparaturii se va face imediat după terminarea lucrării de laborator, spălarea se va executa numai cu solvenţi specifici pentru impurităţile respective
Art. 120. Toţi compuşii organici care conţin carbon, hidrogen, oxigen şi azot trebuie manipulaţi cu o grijă cu atât mai mare, cu cât procentul în oxigen şi azot este mai ridicat.

Manipularea reactivilor

Reactivi toxici

Art. 160. Este interzisă manipularea vaselor deschise ce conţin reactivi toxici; deschiderea acestora se va face numai sub nişă prevăzută cu aspiraţie corespunzătoare.
Art. 170. Pipetarea reactivilor toxici lichizi se va face cu ajutorul perelor din cauciuc sau cu pipete speciale, fiind interzisă pipetarea directă cu gura.

Reactivi caustici şi corozivi

Art. .182. La turnarea în vase a lichidelor care reacţionează energic cu apa, vasele trebuie sa fie perfect uscate, iar turnarea se va face obligatoriu prin pâlnie.

Art. 183. La manipularea reactivilor caustici şi corozivi, vasele din sticlă trebuie ţinute cât mai departe de corp, chiar dacă se utilizează ochelari de protecţie.

Art. 184. Pipetarea reactivilor caustici şi corozivi se va face prin folosirea pipetelor cu bulă de siguranţa, cu tub sau pară de cauciuc.

Art. 185. La manipularea reactivilor caustici şi corozivi se va evita contactul acestora cu epiderma.

Art. 187. La manipularea acizilor concentraţi şi a amoniacului trebuie să se ia următoarele măsuri:

- se va turna obligatoriu prin pâlnie;
- acizii clorhidric şi azotic concentraţi, precum şi soluţia concentrată de amoniac, se toarnă sub continuă ventilare a aerului;
- la diluarea acidului sulfuric concentrat se toarnă acidul în apă şi nu invers, iar operaţia se va executa cât mai lent.

Art. 188. La dizolvarea acidului concentrat în apă, la amestecarea acizilor sulfuric şi azotic concentraţi şi, în general la un amestec de substanţe însoţit de o degajare de căldură, se vor întrebuinţa vase rezistente la şocuri termice.

Reactivi inflamabili

Art. 193. În laborator se vor păstra numai cantităţile necesare de lichide inflamabile pentru lucrările din ziua respectivă. Rezerva de lichide se va păstra într-o încăpere special amenajată a magaziei centrale.

Art. 194. Lichidele inflamabile se vor păstra, de regulă, în flacoane de un litru, aşezate în lăzi sau ambalaje metalice.

Art. 196. Sticlele în care se păstrează lichide inflamabile nu trebuie umplute complet. Se va lăsa un spaţiu de dilatare de aproximativ 10% din volumul sticlei.
Art. 198. Transvazarea lichidelor inflamabile se va face numai cu ajutorul sifonului, fiind interzisă cu desăvârşire folosirea aerului comprimat sau a oxigenului.
Art. 199. Încălzirea lichidelor inflamabile se va face numai pe baia de aburi sau de ulei. Este interzisă încălzirea în vase deschise, la foc direct sau pe rezistenţe electrice.
Art. 204. Manipularea lichidelor inflamabile se va face de regulă sub nişă prevăzută cu ventilare mecanică, ventilatoarele fiind obligatoriu în construcţie antiexplozivă.
Art. 206. Deschiderea flacoanelor sau a recipientelor cu capace metalice se va face numai cu scule care nu produc scântei.
Art. 208. Dacă la manipularea lichidelor inflamabile s-a vărsat o cantitate mai mare de lichid, se vor lua următoarele măsuri:
- se întrerupe imediat funcţionarea tuturor lămpilor şi a încălzitoarelor electrice;
- se închid uşile şi se deschid ferestrele;
- lichidul vărsat se şterge cu o bucată de material textil, după care se toarnă prin stoarcere într-un balon cu dop;
- se întrerupe aerisirea numai după ce se constată dispariţia completă din încăpere a vaporilor lichidului vărsat.
Art. 210. Distrugerea lichidelor inflamabile nerecuperabile miscibile cu apa se va face prin deversare la canal numai după diluarea cu cel puţin 10 volume de apă. Lichidele nemiscibile cu apa nu se deversează la canal. Resturile acestor lichide se vor aduna în flacoane care se vor goli periodic în spaţii virane. Este interzisă aruncarea lor la un loc cu gunoaiele menajere.
Art. 216. Aprinderea gazelor inflamabile cu flacără directă se va începe numai după verificarea prealabila a inexistenţei amestecurilor explozive.

Art. 217. La aprinderea becurilor de gaz, deschiderea robinetului se va face treptat, încet şi numai după ce s-a apropiat flacăra de gura becului.
Art. 218. După utilizarea becului de gaz se vor închide ventilele de alimentare; este interzis să se lase becurile în funcţiune când se părăseşte, chiar şi pentru scurt timp, locul de munca.

Manipularea aparaturii de laborator

Aparatura acţionată electric

Art. 253. Se interzice conectarea aparatelor electrice dacă lipseşte fişa. Se interzice utilizarea conductorilor neizolaţi sau montaţi neregulamentar (improvizaţii electrice). Pentru conectarea aparatelor se vor utiliza numai circuitele electrice standardizate.
Art. 254. Se interzice conectarea mai multor aparate electrice la o singură priză.
Art. 256. Se interzice folosirea aparatelor la care se observă scântei sau care prezintă scurtcircuite.

Utilaje sub presiune

Art. 260. Autoclavele nu se vor umple niciodată mai mult de jumătate din volumul lor.
Art. 261. Înainte de a se deschide autoclava se va verifica şi se va elimina presiunea remanentă.
Art. 263. Recipienţii sub presiune nu se vor păstra în apropierea surselor de căldură permanente sau accidentale. În caz că acest lucru nu este posibil, se vor folosi paravane cu azbest dimensionate corespunzător, tuburile plasându-se la o distanţă de minimum 50 cm. de acestea.
Art. 264. Grăbirea evaporării conţinutului unei butelii se face prin acoperirea buteliei cu material textil înmuiat în apă caldă, sau prin aşezarea ei într-un vas cu apă caldă, de maximum 40^0C. Se interzice încălzirea cu foc sau abur direct.

Art. 265. Deschiderea ventilului la butelii trebuie să se facă lent fără smucituri.

Dispozitive de încălzire

Art. 274. La aprinderea becurilor de gaz, deschiderea robinetului trebuie să se facă treptat; mai întâi se va aduce flacăra la gura becului, după care se va deschide gazul. Dacă becul se aprinde în interior, se va întrerupe imediat alimentarea cu gaz.

Art. 275. Înainte de utilizare se va controla tubul de legătură cu care este racordat becul, care nu trebuie să fie prea larg la capete. Tubul nu trebuie să ajungă în contact cu vase fierbinți sau să fie în apropierea flăcării.

Art. 278. La folosirea lămpilor cu spirt se vor lua următoarele masuri:

- se va observa că lampa sa nu se răstoarnă;
- nu se vor utiliza lămpi defecte;
- nu se va aprinde lampa aplecându-se spre altă lampă care funcționează.

Sticlărie de laborator

Art. 280. Dopurile din cauciuc sau plută trebuie potrivite înainte de introducere în gâtul vaselor de sticlă prin pilire sau la polizor; ele trebuie să intre prin presare uşoară.

Art. 281. Tuburile de sticlă care urmează să fie introduse în găurile dopurilor sau în tuburi de cauciuc trebuie tăiate drept, iar marginile ascuțite ale sticlei vor fi rotunjite la flacără .

Art. 282. Când tuburile au pereții prea subțiri se vor înveli într-un material textil umed pentru a fi rupte.

Art. 283. În momentul ruperii, tuburile de sticla se vor ține aproape de crestătură.

Art. 288. Încălzirea vaselor de sticlă se va face progresiv, fie pe băi fie pe o sită de fier acoperită cu azbest.

Art. 289. La încălzirea unui lichid în eprubetă, gura eprubetei nu trebuie să fie îndreptată spre nici o persoană.

Art. 297. Se interzice încălzirea aparaturii de sticlă cu flacăra .

Art. 304. Spălarea vaselor de sticlă se va face imediat după terminarea analizei, cu lichide potrivite, în care impuritățile respective sunt solubile. Este interzisă curățarea cu nisip sau alte materiale solide.





DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR SOLIZI

Considerații generale

În practică se utilizează două mărimi care caracterizează puterea calorică a combustibililor:

- *Puterea calorică superioară,* Q_s, reprezentând cantitatea de căldură degajată la arderea izotermă, cantitativă a unui kilogram de combustibil solid, până la CO_2, N_2, H_2O (lichid), şi soluție de acid sulfuric rezultată prin absorbția SO_3 în apă (dacă combustibilul conține sulf sau compuşi cu sulf);
- *Puterea calorică inferioară,* Q_i, reprezentând cantitatea de căldură degajată la arderea unui kilogram combustibil solid până la CO_2, N_2, H_2O (vapori la 100°C) şi SO_2.

Cele două puteri calorice sunt legate prin relația:

$$Q_s = Q_i + p_c \qquad (1)$$

unde p_c este un factor de corecție care se poate calcula dacă se cunoaşte compoziția procentuală şi umiditatea combustibilului:

$$P_c = 4,184 \cdot [(9H - 600U)/100 + 22,5\ S] \quad kJkg$$

unde: H – reprezintă conținutul procentual de hidrogen, S – cel de sulf şi U – umiditatea procentuală a combustibilului. Experimental se determină puterea calorică superioară. Atunci când se arde o cantitate oarecare de combustibil căldura degajată va fi: $Q = m \cdot Q_s$.

Partea experimentală

Pentru determinări experimentale se va utiliza un calorimetru Berthelot-Mahler-Krocker (figura 1), în care arderea are loc în atmosferă de oxigen, în condiții de volum şi temperatură constante, iar constanta calorimetrului (capacitatea calorică a calorimetrului) este determinată arzând în

calorimetru o cantitate cunoscută de acid benzoic, pentru care căldura de combustie este precis cunoscută.

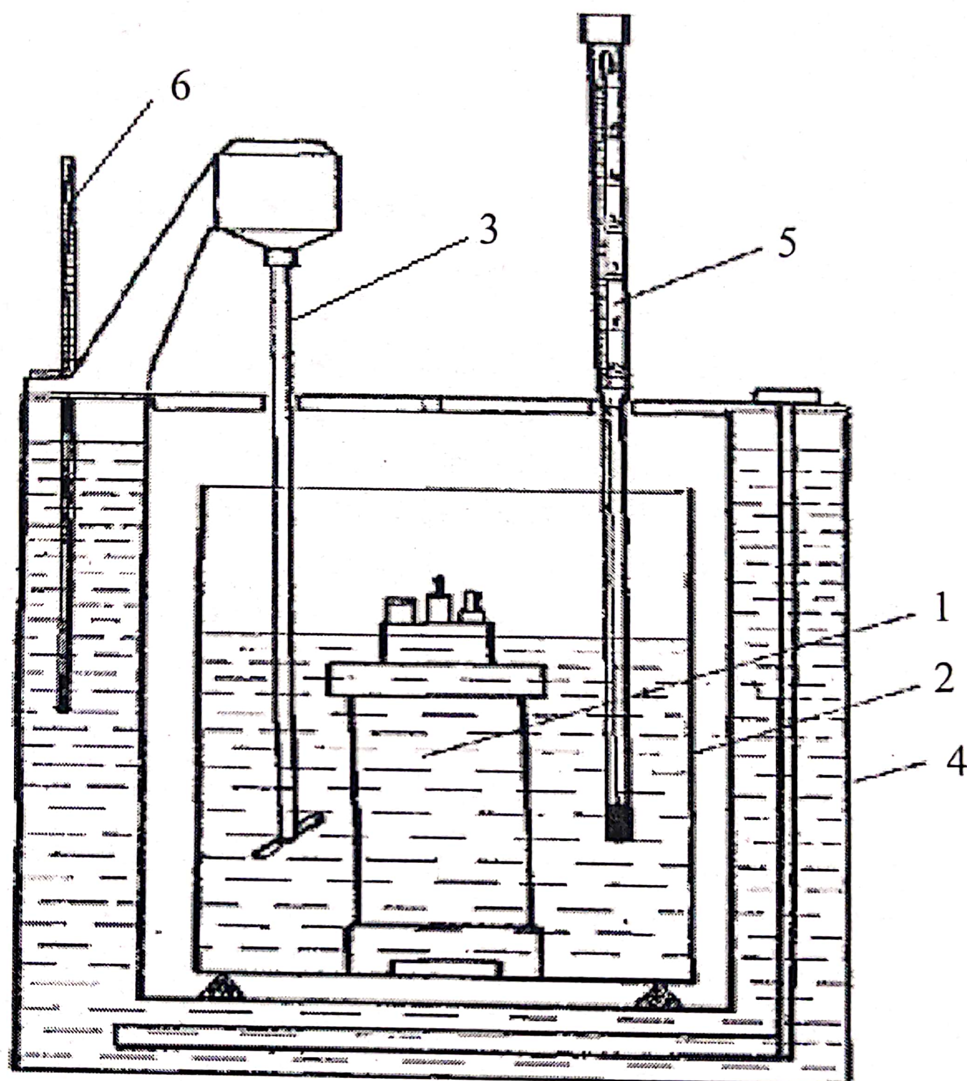


Figura 1

Descrierea calorimetrului

Instalația este formată din vasul de reacție **1** (bomba calorimetrică), care este plasat în vasul calorimetric **2** Pentru o mai bună transmitere şi uniformizare a temperaturii, în vasul calorimetric este introdusă o cantitate de apă. care acoperă complet bomba calorimetrică. Uniformizarea temperaturii în vasul calorimetric se realizează cu ajutorul agitatorului cu turație reglabilă **3**.

În scopul reducerii schimbului de căldură cu mediul exterior şi micşorarea variaţiilor de temperatură din calorimetru în absenţa reacţiei chimice, vasul calorimetric este introdus într-o manta **4**, cu pereţi dubli, în care se introduce apă a cărei temperatură este cu aproximativ 1 °C mai mare decât cea a apei din vas. Variaţiile de temperatură din vasul calorimetric se măsoară cu ajutorul unui termometru diferenţial de tip Beckmann **5**, iar temperatura apei din manta se controlează cu termometrul **6.**

Bomba calorimetrică, prezentată mai jos (figura 2), este formată dintr-un vas din oţel inoxidabil **1**, prevăzut cu un capac **2** fixat etanş cu ajutorul inelului filetat **3** şi a garniturii de cauciuc **4.** În capac este montat ventilul unidirecţional **5** - pentru introducerea oxigenului în bombă, ventilul de evacuare a gazelor de ardere **6** şi conectorul *7* - prin care se face alimentarea cu curent electric a firului de fier **8** care serveşte pentru aprinderea pastilei **9**. Unul dintre electrozii conectorului face corp comun cu vasul din oţel şi este găurit pentru introducerea oxigenului (electrodul **10**). Celălalt electrod (**11**), care este electrodul central al conectorului, este montat la capac prin intermediul unei garnituri electroizolante **12**. Termometrul Beckmann este un termometru diferenţial care permite măsurarea variaţiilor mici de temperatură (0-5°) cu o precizie de 0.001°. Scala termometrului este împărţită în 5-6 grade, numerotate arbitrar - pentru orientare, dar valoarea fiecărui grad este perfect etalonată. Un grad de pe această scală este împărţit în 100 părţi (cea mai mică diviziune reprezintă 1/100 grad) dar cu ajutorul unei lupe se poate aprecia miimea de grad.

Deoarece reacţia studiată este exotermă, termometrul se reglează astfel încât la începutul experimentului nivelul mercurului în capilarul de măsură să se găsească la partea inferioară a scalei.

Alimentarea motorului agitatorului şi aprinderea firului de fier se comandă de la un tablou, a cărei schemă electrică este prezentată în figura 3. Când firul de fier este conectat la electrozii bombei calorimetrice becul (B) este iluminat, aceasta

indicând continuitatea circuitului.

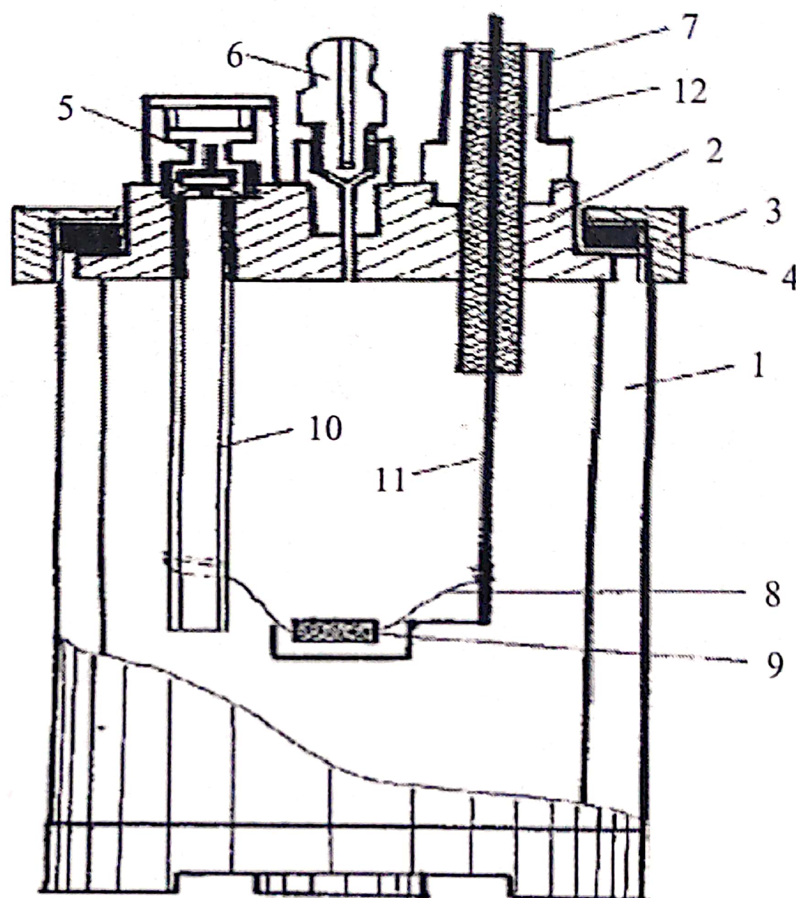


Figura 2

Datorită rezistenţei mari a becului, curentul care trece prin firul de fier este mic şi acesta nu ajunge la roşu. Când se acţionează întrerupătorul K becul este scurtcircuitat şi curentul în fir creşte până la aprinderea acestuia. De obicei, odată cu aprinderea pastilei arde şi o parte din firul de fier (cel aflat în pastilă şi în imediata vecinătate a acesteia), astfel încât, după deconectarea întrerupătorului K, becul B nu se mai aprinde - indicând întreruperea circuitului.

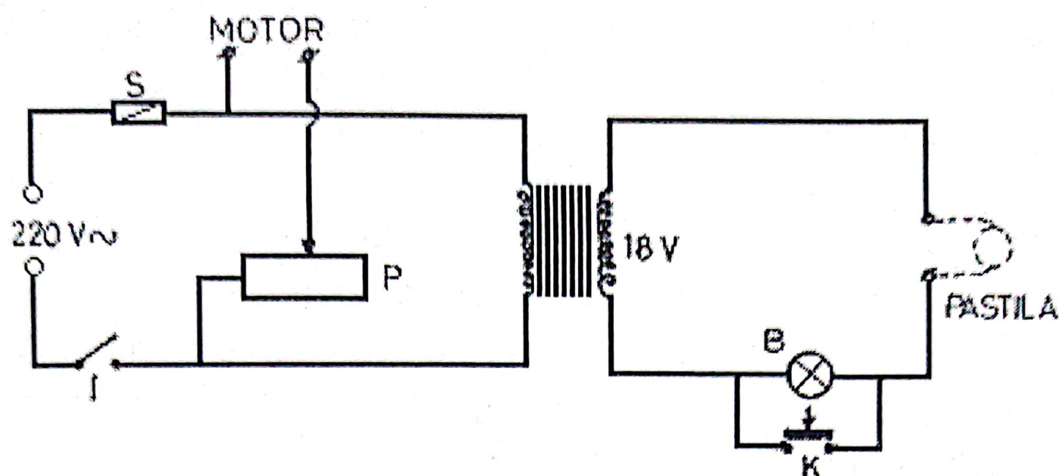


Figura 3

Modul de lucru

Un fir de fier cu lungimea de 8-10 cm se cântăreşte la balanţa analitică. Separat, la balanţa tehnică, se cântăresc 0.8-1 g din substanţa de studiat. Cu ajutorul unei prese se pastilează substanţa, înglobând totodată şi firul de fier. Pastila astfel obţinută se cântăreşte la balanţa analitică şi se leagă la cei doi electrozi ai bombei. După verificarea continuităţii circuitului (prin conectarea la tablou) se montează capacul bombei şi, prin intermediul unui reductor de presiune, se introduce oxigen în bombă. Presiunea oxigenului trebuie să fie cuprinsă între 25 şi 30 atm.

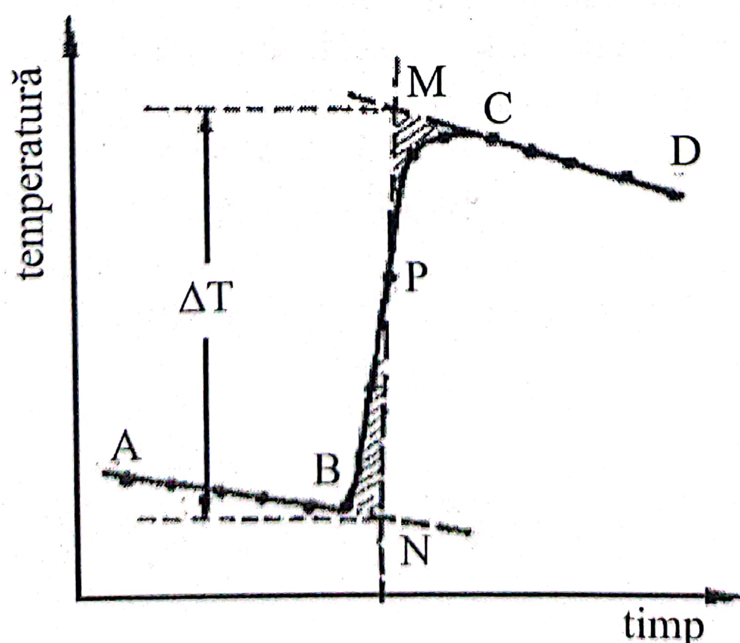


Figura 4

Se aşează bomba în mijlocul vasului calorimetric şi se introduc 2250 cm apă distilată a cărei temperatură este 25 °C. Se montează termometrul Beckmann şi agitatorul. După conectarea acestora la tabloul de comandă se porneşte agitarea, care se păstrează constantă pe toată durata determinării. După cca. 5 min. se încep citirile la termometrul Beckmann, din minut în minut. După 7-10 min se produce aprinderea pastilei, continuându-se citirile din minut în minut încă 15-20 minute, până când variația temperaturii este din nou liniară.

Interpretarea datelor experimentale

În scopul eliminării influenței schimbului de căldură cu mediul exterior, şi determinării variației de temperatură datorată numai reacției chimice, ΔT se determină prin interpolarea grafică a datelor temperatură-timp, după cum este ilustrat în figura 4. În acest scop, porțiunile liniare ale curbei (AB şi CD) se prelungesc până întâlnesc ordonata MN, care este dusă astfel încât suprafețele BNP şi PMC să fie egale. Diferența dintre intersecțiile M şi N dă valoarea lui ΔT. Se evacuează gazele de ardere şi se cântăreşte firul de fier nears.

Determinarea constantei calorimetrului

Capacitatea calorică a calorimetrului (C) se determină arzând în bombă o substanță etalon a cărei căldură de combustie (ΔH_C) este cunoscută, de exemplu, acidul benzoic (C_6H_5COOH; M =122,12 g mol^{-1}). Măsurătorile se efectuează după modul descris mai sus, determinându-se grafic ridicarea temperaturii în calorimetru: ΔT_e.

Ținând cont de faptul că se arde şi o parte din firul de fier, căldura primită de calorimetru va fi:

$$Q = C \cdot \Delta T_e =$$
$$= -\left(m\left(C_6H_5COOH\right) \cdot \Delta H_c\left(C_6H_5COOH\right) + m_{Fe} \cdot \Delta H_c(Fe)\right)$$

astfel încât:

$$C = -\frac{\left(m\left(C_6H_5COOH\right)\cdot\Delta H_c\left(C_6H_5COOH\right) + m_{Fe}\cdot\Delta H_c(Fe)\right)}{\Delta T_c}$$

$m(C_6H_5COOH)$ şi m(Fe) reprezintă masele acidului benzoic respectiv fierului ars. Căldurile de combustie au valorile:

$$\Delta H_c\left(C_6H_5COOH\right) = -2,642\cdot 10^4, J/g$$

$$\Delta H_c(Fe) = 6,658\cdot 10^3, J/g$$

Observaţie

Dacă în vasul calorimetric se introduc 2000 cm^3 apă, constanta calorimetrului are valoarea: $C = 1,04\cdot 10^4$ J/K

Determinarea puterii calorice superioare

Se procedează practic după cum este descris la modul de lucru, notându-se: masa firului de fier = $\mathbf{m_1}$, masa pastilei cu firul înglobat = $\mathbf{m_2}$. Substanţa cu care se lucrează este cărbune g, cocs sau alt material solid combustibil ce se poate pastila, iar cantitatea luată în lucru este de 07-0,8. După modul indicat anterior se determină variaţia de temperatură datorată reacţiei de ardere, ΔT. Se cântăreşte firul rămas nears ($\mathbf{m_3}$) şi se calculează masa firului ars $\mathbf{m_{Fe} = m_1 - m_3}$. Se calculează masa combustibilului ars: $\mathbf{m_c = m_2 - m_1}$.

Căldura primită de calorimetru : $Q = C_p\cdot\Delta T$ este egală şi de semn contrar cu căldura cedată în urma arderii a $\mathbf{m_c}$ kg combustibil şi a $\mathbf{m_{Fe}}$ g Fe, unde C este constanta calorimetrului determinată anterior.

$$-C\cdot\Delta T = 10^{-3}\cdot m_c\cdot Q_s + (m_{Fe}/M_{Fe})\cdot\Delta H_c\,(Fe) \qquad (2)$$

În această ecuaţie: M_{Fe} = 55,85 g/mol este masa atomică a fierului, $\Delta H_c(Fe)$ = -3,719.10^5 J/mol – este căldura de combustie a fierului. Din ecuaţia (2) rezultă pentru puterea calorică superioară:

$$Q_S = \frac{-C \cdot \Delta T - (m_{Fe}/55,85).\Delta H_c(Fe)}{10^{-3} \cdot m_c} \quad J/kg$$

Observație

Atunci când combustibilul nu se poate pastila, pentru obținerea unei pastile suficient de rigide, combustibilul fin mojarat, se amestecă intim cu o cantitate cunoscută de acid benzoic (de obicei cantități egale), la calcularea Q_s ținându-se cont şi de căldura de ardere a acidului benzoic adăugat:

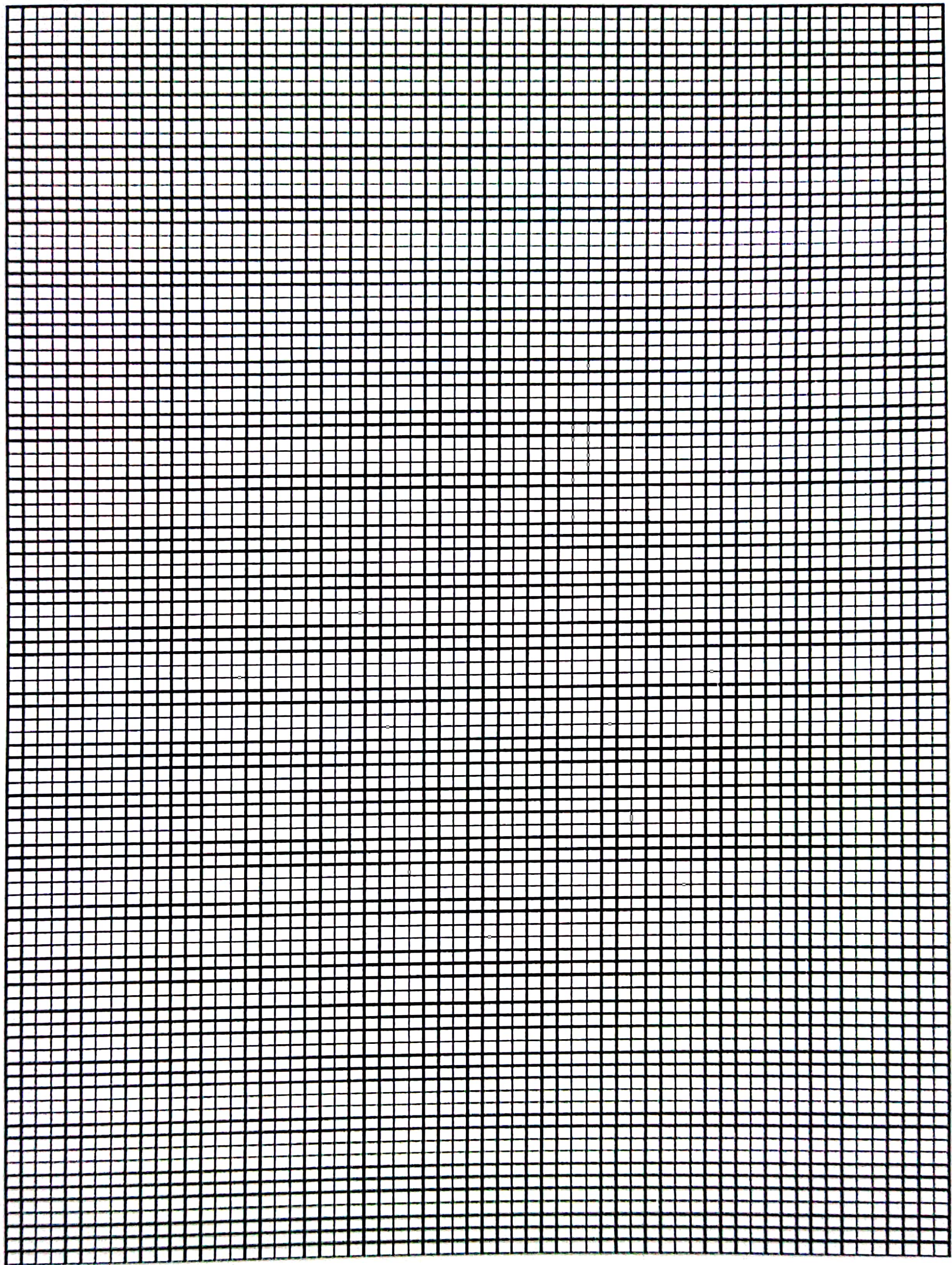
$$Q_s = \frac{-C \cdot \Delta T - (m_{Fe}/55,85) \cdot \Delta H_c(Fe) - (m_{C_6H_5COOH}/122,12) \cdot \Delta H_c(C_6H_5COOH)}{10^{-3} \cdot m_c}$$

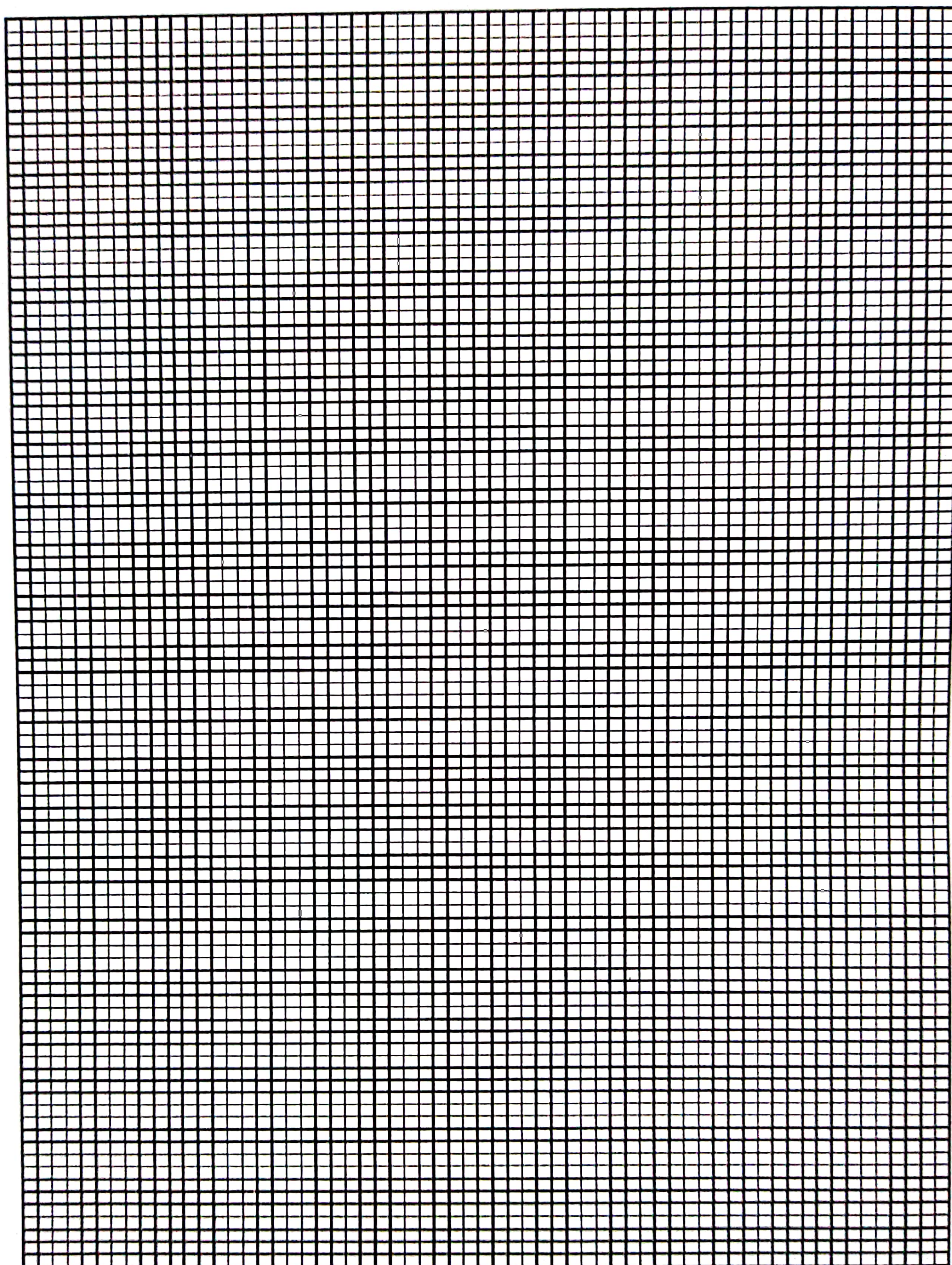
J/kg

unde: $m_{C_6H_5COOH}$ este masa de acid benzoic din pastila;

122,12 - este masa molară a acidului benzoic;

$\Delta H_c(C_6H_5COOH) = -3,719.10^5$ J/mol.





DETERMINAREA EFECTULUI CALORIC AL REACȚIILOR DE NEUTRALIZARE A UNUI ACID CU O BAZĂ

Considerații generale

Efectul caloric al unei reacții chimice reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem şi mediul exterior atunci când în sistem reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici, în condiții de presiune şi temperatură constantă. Dacă coeficientul stoechiometric al unui reactant „i" este ν şi într-o reacție chimică s-au transformat Δn_i moli din acest reactant, cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul la presiune şi temperatură constante, $Q_{p,T}$, va fi:

$$Q_{p,T} = \frac{\Delta ni}{\nu_i} \cdot \Delta_R H \qquad (1)$$

unde : $\Delta_R H$ este efectul caloric de reacție, iar raportul $\frac{\Delta ni}{\nu_i} = \xi$, reprezintă gradul de avansare a reacției.

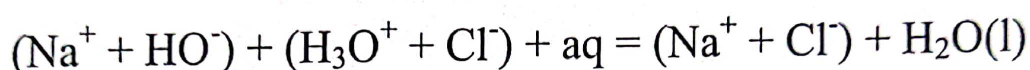
Cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul se poate determina experimental, realizându-se reacția studiată într-un calorimetru de capacitate calorică cunoscută (C). În reacțiile exoterme, cantitatea de căldură cedată în reacție ($Q_{p,T}$) este preluată de către calorimetru, a cărei temperatură creşte cu ΔT. Dacă se notează cu Q căldura primită de calorimetru ($Q = -Q_{p,T}$, deoarece prin convenție se consideră căldura cu semnul – când aceasta este cedată de către sistem), atunci, pe baza ecuației calorimetrice :

$$Q = -Q_{p,T} = C \cdot \Delta T \qquad (2)$$

şi a ecuaţiei (1), efectul caloric de reacţie se poate calcula cu relaţia:

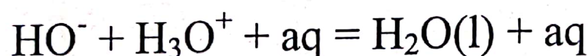
$$\Delta_R H = (-C \cdot \Delta T) \cdot \frac{\nu_i}{\Delta n_i} \qquad (3)$$

În lucrarea de faţă se va determina efectul caloric pentru reacţia de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, în soluţie apoasă. În soluţie apoasă acidul, hidroxidul şi clorura de sodiu formată sunt disociate total, astfel că ecuaţia stoechiometrică a acestei reacţii are următoarea formă:



$$(Na^+ + HO^-) + (H_3O^+ + Cl^-) + aq = (Na^+ + Cl^-) + H_2O(l)$$

Deoarece ionii Na^+ şi Cl^- se găsesc în soluţie atât înainte cât şi după producerea reacţiei, practic ei nu participă la reacţie, reacţia de neutralizare se poate scrie, simplificat, în forma:



$$HO^- + H_3O^+ + aq = H_2O(l) + aq$$

După cum se constată, reacţia de neutralizare a unui acid cu o bază ar trebui să fie independentă de natura acidului şi bazei în ceea ce priveşte efectul caloric de reacţie - acesta reprezentând doar efectul caloric al reacţiei de formare a apei din ionii săi. Această afirmaţie este adevărată doar în cazul acizilor şi bazelor total disociate şi atunci când soluţiile care se amestecă sunt foarte diluate - astfel încât să se poată neglija efectele calorice de diluare.

Partea experimentală

În vasul calorimetric se va introduce o soluţie diluată de HCl care conţine un număr de moli de HCl în exces faţă de numărul de moli de NaOH, conţinuţi într-un volum măsurat de soluţie de NaOH de concentraţie cunoscută, cu care se va realiza reacţia de neutralizare. Deoarece acidul este în exces, întreaga cantitate de hidroxid de sodiu luată în lucru va

reacționa, astfel încât calculul efectului caloric se va efectua luând în considerație acest reactant, respectiv ionul HO^-.

Conform reacției de mai sus, coeficientul stoechiometric al HO^- este $\nu(HO^-) = -1$. Pe de altă parte, variația numărului de moli de HO^- în reacție este egal chiar cu numărul de moli de NaOH luați în lucru, adică: $\Delta n(HO^-) = \Delta n(NaOH) = n(NaOH) - n_0(NaOH) = - n_0(NaOH)$ - deoarece numărul de moli de hidroxid la sfârșitul reacției (n(NaOH)) este zero. Cu aceste precizări, ecuația (3) se reduce la:

$$\Delta_R H = \frac{-C \cdot \Delta T}{n_0(NaOH)} \quad (4)$$

Numărul de moli de NaOH luat în lucru se calculează cunoscând volumul de soluție de hidroxid folosit la neutralizare (V) și concentrația acestuia(c_{NaOH}):

$$n_0(NaOH) = V \cdot c_{NaOH} \quad (5)$$

Descrierea aparatului

Se utilizează calorimetrul a cărei schemă este prezentată în figura 1. Acesta este compus din vasul calorimetric (1) care este introdus într-o manta de protecție (2) și izolat termic față de mediul exterior cu vată de sticlă (3). Prin capac sunt introduse în vasul calorimetric: termometrul Beckmann (4), fiola cu soluția NaOH (5), rezistența electrică (6) și agitatorul (7) acționat de un motor cu turație reglabilă prin intermediul curelei de transmisie (8). Vasul calorimetric are capacitatea de cca. 1300 cm^3 cu pereți dubli, argintați în interior, ceea ce permite o bună izolare termică față de exterior. Rezistența de încălzire (6) este construită din crom-nichel și este introdusă într-un tub de protecție din sticlă. Alimentarea rezistenței se face la tensiunea de 120 V c.a.. Termometrul Beckmann este un termometru diferențial cu ajutorul căruia se pot măsura variații de temperatură de cca. 3-4 grade, cu precizie de 1/100 grade.

Precizia se poate mări la 1/1000 grade dacă citirile se fac cu ajutorul unei lupe.

Fiola pentru soluție (5) este astfel construită încât permite evacuarea soluției în vasul calorimetric prin aplicarea unei suprapresiuni deasupra soluției, cu ajutorul tubului din cauciuc (9).

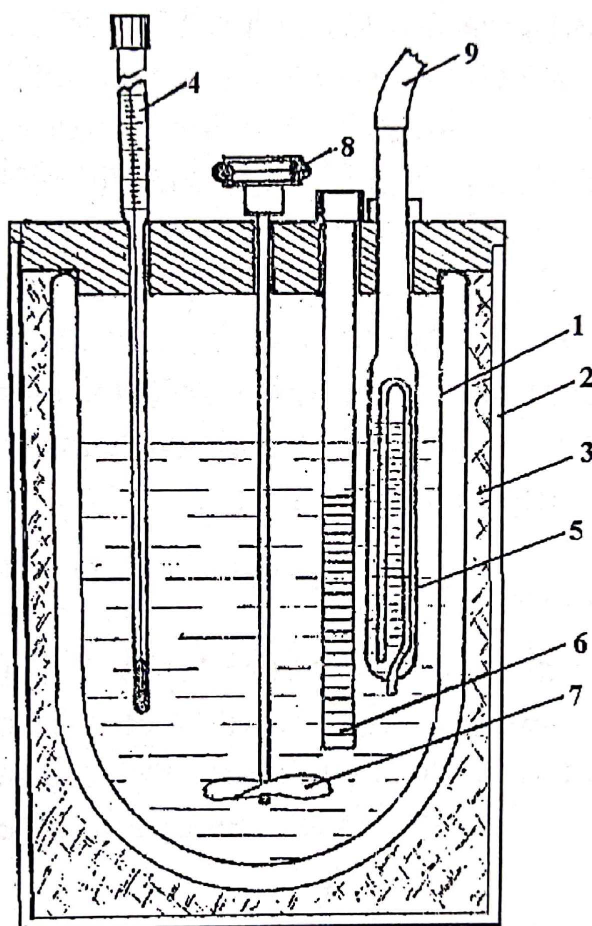


Figura 1

În vasul calorimetric, nivelul apei (respectiv a soluției de acid clorhidric) trebuie să depășească înălțimea rezistenței de încălzire din teaca de protecție. Pentru asigurarea acestei cerințe în vasul calorimetric trebuie introdusă o cantitate de apă de 1250 cm^3.

Interpretarea datelor experimentale

Determinarea constantei calorimetrului

În vasul calorimetric se introduc 100 cm^3 apă distilată, având temperatura de 25^0C şi 50 cm^3 soluţie de acid clorhidric de concentraţie 2 mol/l. În fiola (5) se introduc 15 cm^3 de soluţie de hidroxid de sodiu având concentraţia 4 mol/l, titrată. După montarea capacului şi realizarea legăturilor electrice se poate trece la determinarea constantei calorimetrului. Aceasta se face comunicând calorimetrului o cantitate de căldură Q_e şi măsurând creşterea temperaturii soluţiei din calorimetru ΔT_e:

$$C = \frac{Q_e}{\Delta T_e} \qquad (6)$$

Căldura Q se comunică soluţiei prin încălzire electrică. Dacă prin rezistenţa (6) se trece un curent de intensitate I (A) şi tensiune U, timp de t s, atunci :

$$Qe = U \cdot I \cdot t = P \cdot t \qquad (7)$$

P fiind puterea disipată pe rezistenţă. Pentru măsurarea puterii debitate se poate folosi şi un wattmetru de precizie. În acest caz schema electrică a instalaţiei de alimentare a motorului agitatorului şi de etalonare electrică este cea prezentată în figura 2.

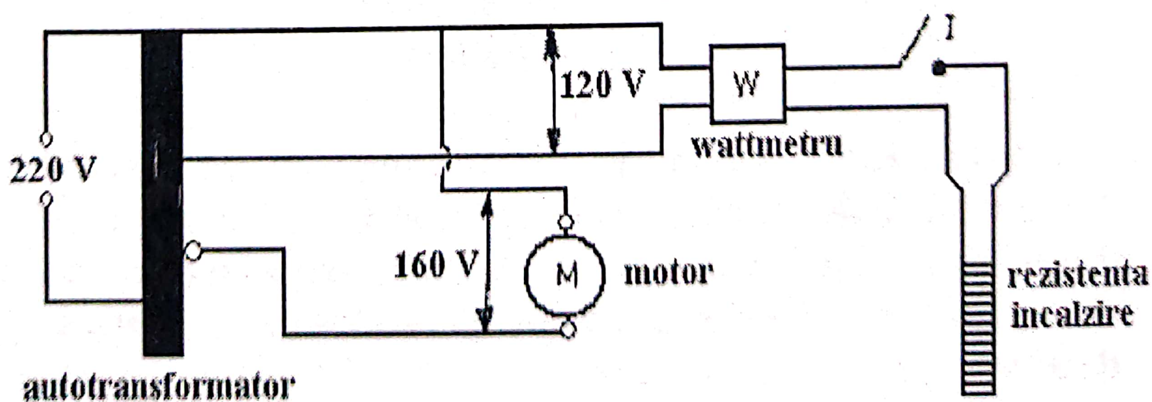


Figura 2

În scopul eliminării variaţiilor de temperatură cauzate de schimbul de căldură dintre calorimetru şi mediul exterior, ΔT_e se determină prin interpolarea grafică a datelor temperatură-timp obţinute. Pentru aceasta, după cca. cinci minute de la pornirea agitatorului, se încep citirile la termometrul Beckmann, din minut în minut cu precizie de 1/1000 grad. După efectuarea a 8-10 citiri se conectează în circuit rezistenţa electrică prin acţionarea întrerupătorului (1) montat pe cordonul electric ce face legătura între wattmetru şi rezistenţă. Durata încălzirii este de 30 secunde şi cu ajutorul unui cronometru se măsoară cu precizie. În acelaşi timp se citeşte puterea indicată de wattmetru şi după încălzire se continuă citirile la termometrul Beckmann încă 10-15 minute. Datele obţinute se reprezintă grafic, luând în abscisă timpul (1 min = 5 mm) şi în ordonată temperatura (1° = 100 mm), ca în figura 3.

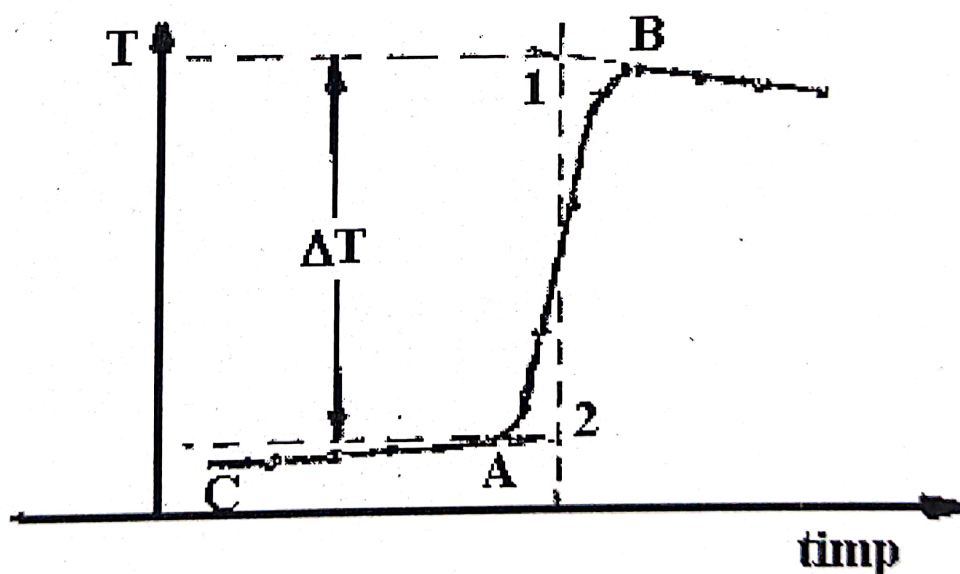


Figura 3

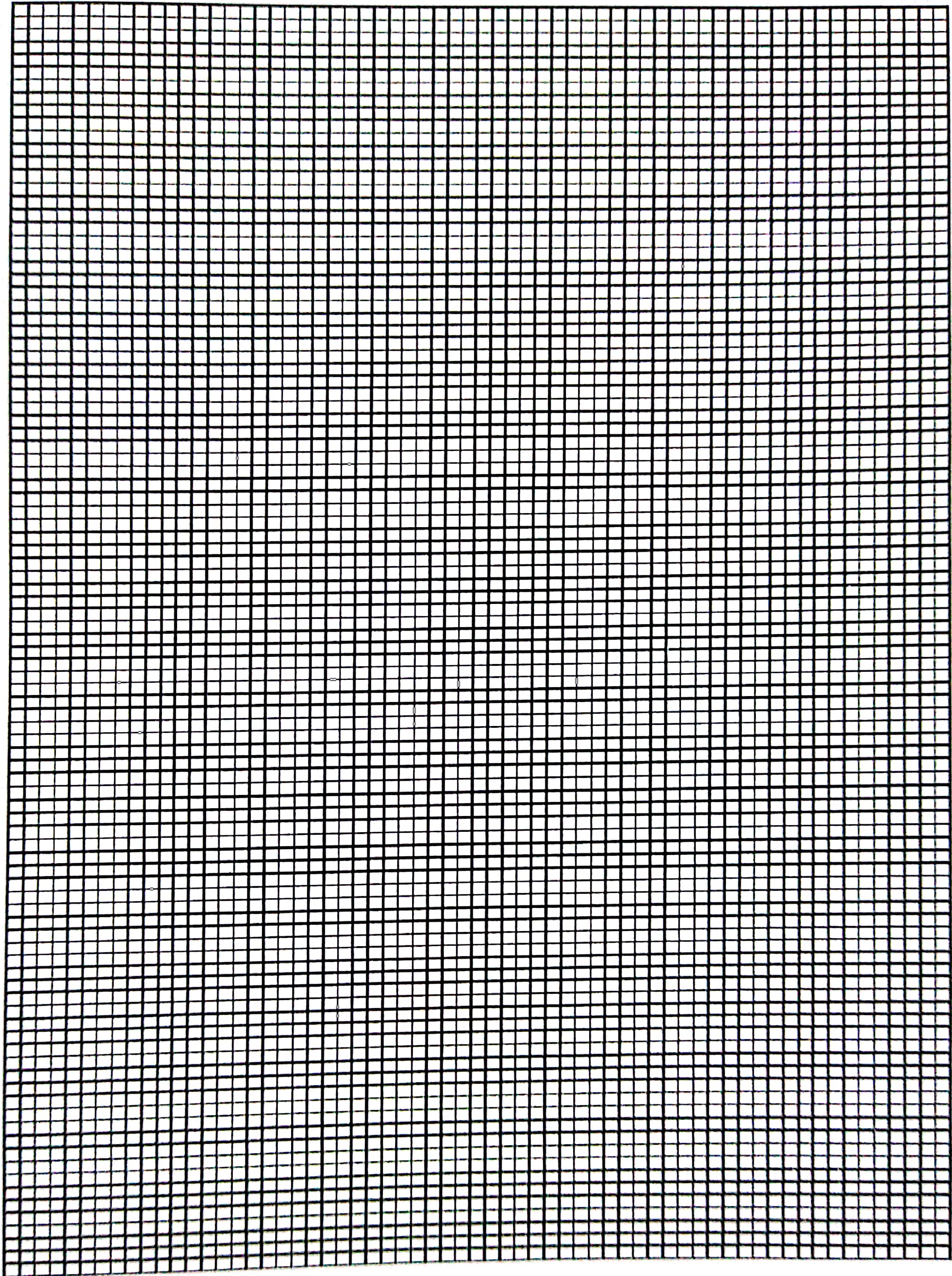
De la începutul experimentului până la punctul A, ca şi de la punctul B până la sfârşitul experimentului, modificarea temperaturii se datorează schimbului de căldură dintre calorimetru şi mediul exterior. Punctul A marchează momentul

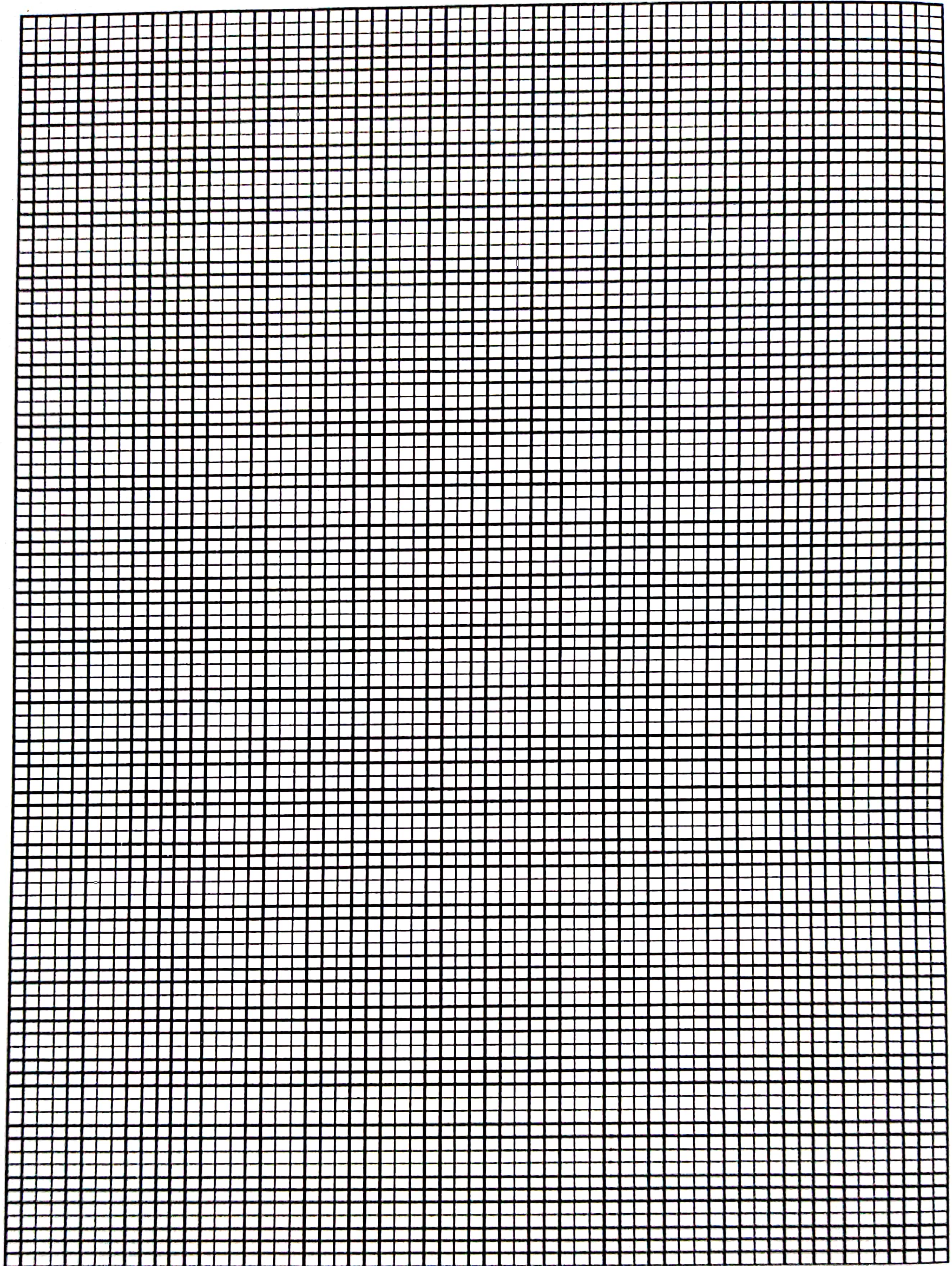
în care s-a început încălzirea, iar punctul B momentul în care s-a uniformizat temperatura în calorimetru. Dreptele CA şi BD se extrapolează până întâlnesc ordonata ridicată în mijlocul intervalului de timp corespunzător punctelor A – B. Diferenţa de temperatură corespunzătoare punctelor 1 şi 2 pe această ordonată reprezintă ΔT_e - creşterea temperaturii datorate numai căldurii primite de calorimetru în urma încălzirii electrice. Înlocuind puterea (P), timpul de încălzire (t) şi ΔT_e în ecuaţiile (6) şi (7) se calculează capacitatea calorică a calorimetrului (C) (constanta calorimetrului).

Determinarea efectului caloric de neutralizare

Se repetă citirile la termometrul Beckmann, din minut în minut ca şi în cazul determinării constantei calorimetrului, numai că de data aceasta după 8-10 minute se produce amestecarea hidroxidului de sodiu cu soluţia de HCl din vasul calorimetric. Amestecarea se face prin suflarea soluţiei de NaOH cu ajutorul unui tub de cauciuc (9), montat la partea superioară a fiolei cu soluţie. Se continuă citirile la termometru încă 10-12 minute. Variaţia de temperatură ΔT, rezultată în urma producerii reacţiei se determină prin acelaşi procedeu de interpolare grafică, descrisa anterior.

Efectul caloric de reacţie se calculează apoi cu relaţiile (4) şi (5), folosind pentru constanta calorimetrului valoarea determinată experimental.





VARIAȚIA PRESIUNII VAPORILOR SATURAȚI CU TEMPERATURA

Considerații generale

Vaporii saturați reprezintă vaporii care se găsesc în echilibru termodinamic cu lichidul din care provin. În mod obişnuit, presiunea exercitată de vaporii saturați se numeşte presiune de vapori.

Conform legii fazelor, echilibrul unui sistem monocomponent bifazic este caracterizat de un singur grad de libertate, astfel încât între parametrii care caracterizează starea sistemului (presiunea şi temperatura) trebuie să existe o relație de dependență : $p = p(T)$.

În aceste condiții, când fazele aflate în echilibru sunt lichidul şi vaporii săi, presiunea de vapori este o funcție de temperatură. Utilizându-se condițiile de echilibru între faze şi considerând cazul temperaturilor relativ mici, apropiate de punctul triplu al substanței, se găseşte că presiunea vaporilor saturați creşte exponențial cu temperatura, fiind satisfăcută o relație de forma:

$$p = A \cdot e^{\frac{\Delta H_{vap}}{RT}} \qquad (1)$$

unde: ΔH_{vap} este căldura latentă de vaporizare şi reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a trece 1 mol de substanță din fază lichidă în fază de vapori, la presiune şi temperatură constante. Variația presiunii de vapori cu temperatura este ilustrată calitativ în figura 1.

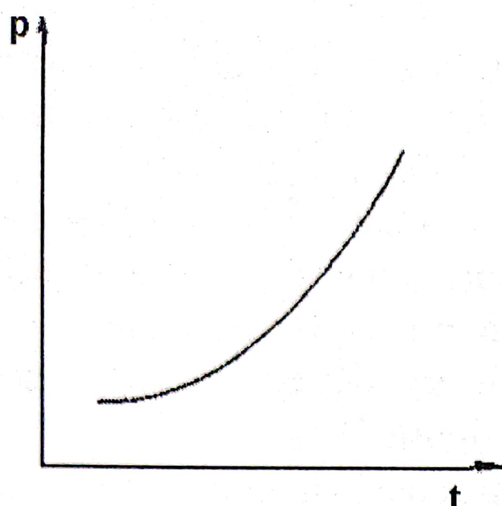


Figura 1

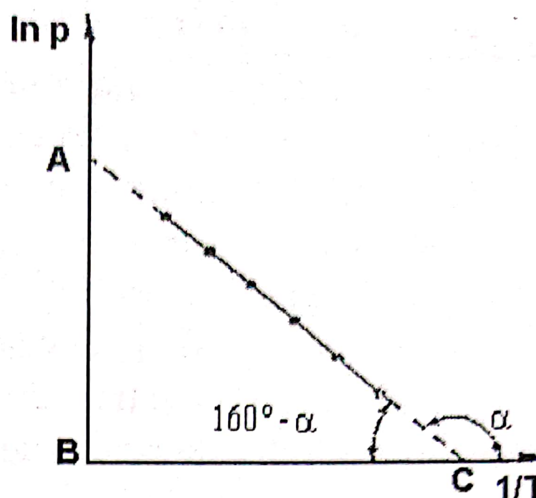


Figura 2

Pentru descrierea dependenţei de temperatură a presiunii de vapori este necesară cunoaşterea căldurii latente de vaporizare şi a factorului preexponenţial A.

Căldura latentă de vaporizare se poate determina prin măsurători calorimetrice directe, prin măsurători indirecte sau din dependenţa de temperatură a presiunii de vapori. Deoarece datele primare nu pot fi prelucrate convenabil cu ecuaţia (1), pentru utilizare această ecuaţie se liniarizează prin logaritmare:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + B \qquad (2)$$

în această ecuaţie: $B = \ln A = \frac{\Delta S_{vap}}{R}$, iar ΔS_{vap} reprezintă variaţia entropiei în procesul de trecere a unui mol de substanţă din fază lichidă în fază de vapori. Ecuaţia (2) este cunoscută sub numele de ecuaţia Clausius-Clapeyron. Conform acestei ecuaţii, în coordonate logaritmic hiperbolice $\left(\ln p - \frac{1}{T}\right)$ trebuie să se obţină o dreaptă (figura 2), a cărei pantă este:

$$tg\alpha = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} = -\frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} \qquad (3)$$

Partea experimentală

Întrucât un lichid pur fierbe atunci când presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea exterioară (presiunea de deasupra lichidului), pentru evaluarea dependenței de temperatură a presiunii de vapori se poate utiliza măsurarea temperaturii de echilibru lichid-vapori atunci când lichidul este adus la fierbere sub diverse valori ale presiunii exterioare.

Schema instalației cu care se determină presiunea vaporilor saturați este prezentată în figura 3.

Lichidul de studiat este introdus în balonul **1** şi este încălzit de către reşoul **2**. Vaporii degajați saturează spațiul din coloana **3** şi sunt condensați în refrigerentul **4**, iar lichidul format (condensul) se reîntoarce în balonul **1**. Termometrul **5** cu care se măsoară temperatura de echilibru, este plasat în faza de vapori, în interiorul tubului de protecție termică **6** – care asigură o temperatură constantă, neinfluențată de pereții mai reci ai coloanei **3**.

Presiunea in interiorul instalației (deasupra fazei lichide) se reglează cu ajutorul vasului tampon **7** şi a robinetului **3**, care asigură legătura cu atmosfera prin intermediul capilarului **9**.

Presiunea din instalație se măsoară cu manometrul diferențial **10**, care indică diferența între presiunea exterioară (p_b) şi presiunea din instalație.

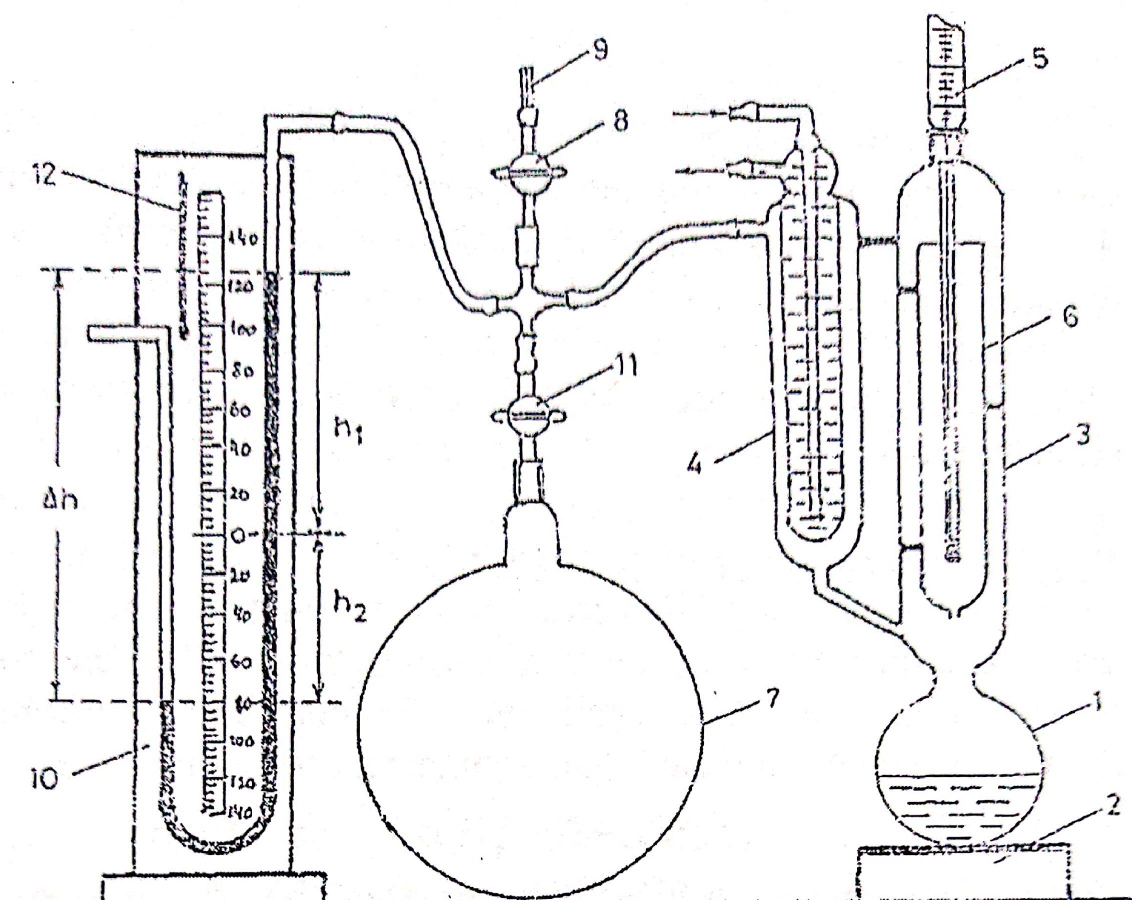


Figura 3

Vasul tampon **5** este vidat iar robinetul **11** este închis. Se conectează vasul tampon la instalaţie şi se deschide robinetul **11**, robinetul **8** fiind închis. Se porneşte încălzirea şi se aşteaptă până când lichidul din balonul **1** intră în regim normal de fierbere, aceasta fiind indicat, pe de o parte prin constanţa temperaturii citite la termometrul **5**, iar pe de altă parte prin regularitatea cu care se scurg picăturile de condens în refrigerent.

După stabilirea echilibrului se citeşte denivelarea mercurului în manometru: $\Delta h = h_1 + h_2$ şi, în acelaşi timp, temperatura la termometrul **5**.

Deschizând cu atenţie robinetul **8** se introduce aer în instalaţie, astfel încât presiunea să crească cu 10-15 Torr, adică denivelarea mercurului în manometru să se reducă cu 10-15mm. Se aşteaptă restabilirea echilibrului lichid-vapori şi se citeşte din nou Δh şi temperatura.

Operaţia se repetă de 10-15 ori, până când denivelarea se reduce la zero. Ultima citire se efectuează cu vasul tampon deconectat de la instalaţie, temperatura indicată de termometrul **5** fiind temperatura de echilibru lichid vapori la presiunea atmosferica, p_b (presiunea atmosferică se măsoară la un barometru cu mercur, făcând corecţia de temperatură corespunzătoare).

Interpretarea datelor experimentale

Presiunea vaporilor saturaţi la o anumită temperatură este egală cu presiunea din instalaţie la care s-a măsurat acea temperatură, adică este egală cu diferenţa dintre presiunea atmosferică şi Δp indicată de manometrul diferenţial:

$$p = p_b - \Delta p \quad (\text{Torr}) \qquad (4)$$

Barometrul cu mercur utilizat pentru măsurarea presiunii exterioare este etalonat în mb, astfel încât este necesară transformarea presiunii măsurate în Torr. Mai mult decât atât, deoarece citirile la barometru se efectuează la temperatura camerei, trebuie făcută şi corecţia de temperatură (1 Torr este presiunea exercitată de 1 mm col Hg la 0°C şi nivelul mării ($g = 9,81\ m/s^2$). În aceste condiţii, dacă p_c este presiunea citită la barometru, presiunea atmosferică corespunzătoare, exprimată în Torr, se va calcula cu relaţia:

$$p_b = p_c \frac{790}{1013}\left(1 - \alpha \cdot t_c\right), \quad (\text{Torr}) \qquad (5)$$

unde: α este coeficientul de dilatare termică a mercurului şi are valoarea $1,63 \cdot 10^{-4}$ $grad^{-1}$, t - temperatura din laborator, citită la termometrul ataşat barometrului.

Diferenţa $\Delta h = h_1 + h_2$ este măsurată în mm la temperatura camerei, pentru transformarea în Torr fiind necesară corecţia de temperatură:

$$\Delta p = \Delta h\left(1 - 1,63 \cdot 10^{-4} \cdot t_m\right), \quad (\text{Torr}) \qquad (6)$$

unde: t_m - este temperatura citită la termometrul plasat lângă manometrul diferenţial (termometrul **12**).

Întrucât termometrul **5** cu care se măsoară temperatura de echilibru, nu este etalonat este necesară efectuarea unei corecţii. Pentru verificarea termometrului **5** se folosesc datele din literatură privind presiunea de vapori a apei (tabelul anexat lucrării). Este suficient să se facă verificarea pentru o singură valoare a presiunii, de ex. pentru presiunea atmosferică p_b. Pentru această presiune se citeşte din tabel (direct sau prin interpolare) temperatura corectă de echilibru (t) şi se consideră valoarea citită la termometrul **5** (t_5). Corecţia de temperatură va fi atunci:

$$\Delta t = t_0 - t_5 \tag{7}$$

Această corecţie se aplică apoi la toate temperaturile citite la termometrul **5**, obţinându-se temperaturile de echilibru corecte.

$$t = t_5 + \Delta t \tag{8}$$

Datele experimentale şi cele calculate se ordonează în tabelul:

Nr. det	t_5 (^{0}C)	t (^{0}C)	Δh (mm)	Δp (Torr)	$P = p_0 - \Delta P$ (Torr)	$T = 273,2 + t$ (K)	lnp	$\frac{10^3}{T}$
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								

➢ Se reprezintă grafic presiunea de vapori (p) în funcţie de temperatura de echilibru;

➢ Pentru verificarea ecuației (2) se calculează ln p și $\frac{1}{T}$, care se trec în coloanele 8 şi 9 ale tabelului. Cu aceste date se construieşte graficul ln p $-\frac{1}{T}$. Dacă datele experimentale satisfac ecuația (2) în această diagramă se obține o dreapta (figura 2). Panta acestei drepte este: $tg\alpha = -\Delta H_{vap} / R$

sau

$$tg(180-\alpha) = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \qquad (9)$$

de unde se calculează căldura latentă de vaporizare:

$$\Delta H_{vap} = R \cdot tg\left(180^0 - \alpha\right)$$

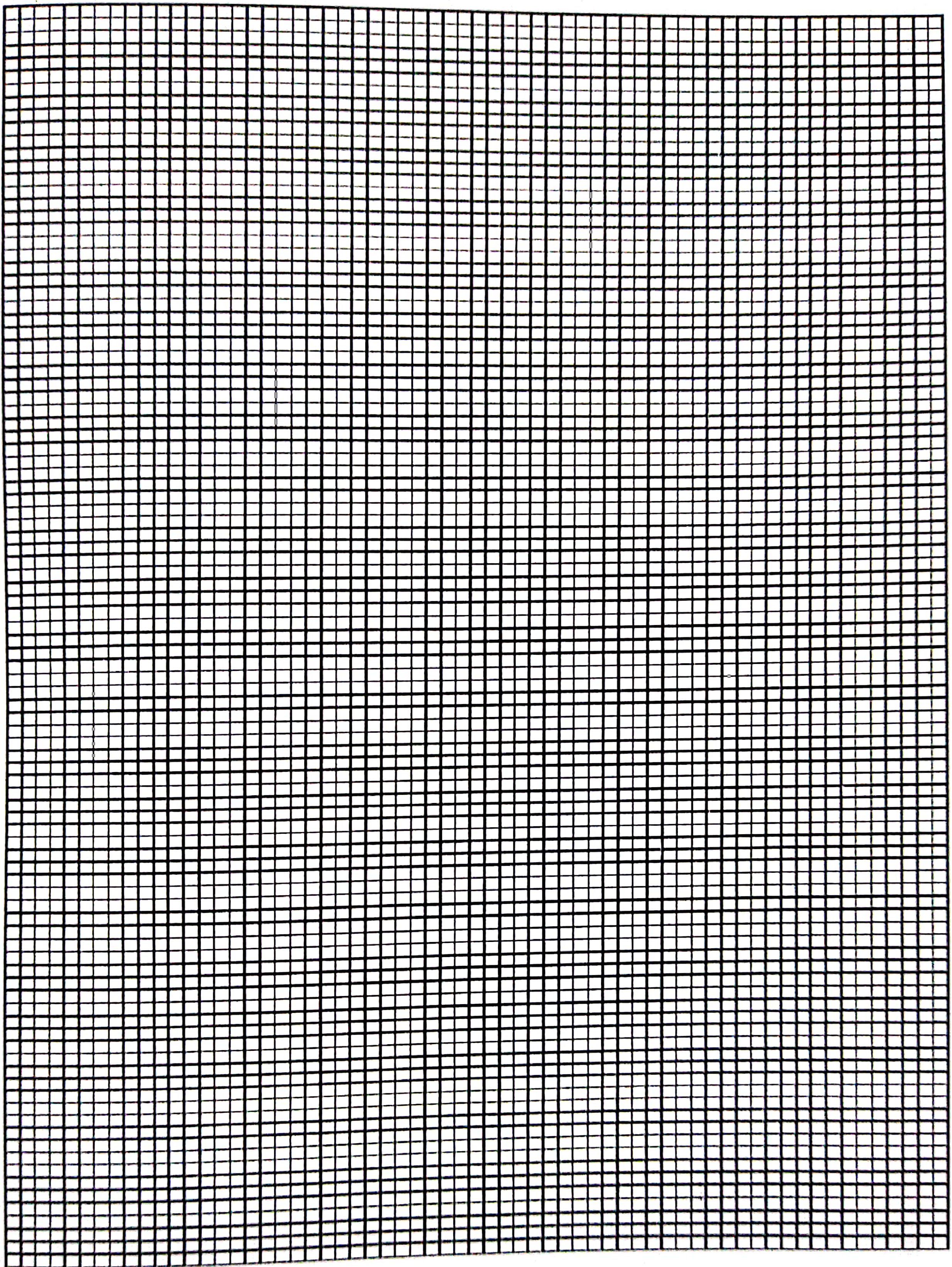
Pentru constanta universală a gazelor se va considera valoarea R = 3,314 J/(mol·K).

Constanta B din ecuația (2) se calculează cu relația:

$$B = \ln p + \frac{\Delta H_{vap}}{RT} \qquad (10)$$

în care, pentru ΔH_{vap} se consideră valoarea calculată anterior, iar pentru p și T se consideră valorile unui punct care este situat pe dreapta cea mai probabilă. Se poate calcula B cu toate perechile de valori (p,T) considerându-se media valorilor obținute.

Factorul preexponențial din ecuația (1) se poate apoi evalua cu ecuația: $A = e^B$

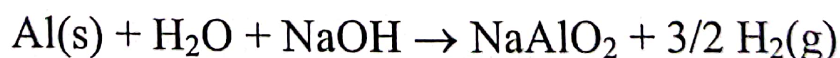


CINETICA ELOXĂRII ALUMINIULUI CU HIDROXID DE SODIU

Consideraţii generale

Eloxarea este un proces electrochimic prin care se realizează o structură foarte poroasă la "suprafaţa" aluminiului, porii având dimensiuni de ordinul 0,01 mm. Eloxarea se efectuează în scopul colorării ulterioare a suprafeţei. Procedeul se pretează a se folosi mai ales la aluminiul pur, unde calitatea suprafeţei eloxate este de cea mai bună calitate. Pentru aliajele de aluminiu cum ar fi duraluminiul, după eloxare nu se obţin pori suficient de mari şi procesul de colorare nu este eficient. Colorarea se face cu soluţii speciale (coloranţi pentru eloxare). Procedeul propriu-zis este o electroliză cu anod de plumb şi catod de Al într-o soluţie cianurică care erodează suprafaţa aluminiului. Densitatea de curent prin piese şi timpul de electroliză, dau calitatea şi grosimea stratului eloxat . Calitatea prelucrării suprafeţei piesei (spre exemplu lipsa zgârieturilor) se reflecta după eloxare şi colorare, prin uniformitatea culorii obţinute.

Un alt procedeu de eloxare constă în tratarea suprafeţei metalului cu un acid sau un hidroxid concentrat, când are loc un proces de coroziune chimică. În cazul în care atacul chimic se face cu hidroxid de sodiu reacţia care are loc este:



$$Al(s) + H_2O + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 3/2\ H_2(g)$$

Reacţia are loc între o fază solidă (aluminiul) şi un reactant în soluţie (10 % NaOH în apă). Unul dintre produşii de reacţie este uşor solubil (aluminatul de sodiu) şi trece foarte uşor în soluţie, iar cel de al doilea (hidrogenul) este gazos şi se degajă din mediul de reacţie. Viteza de reacţie se poate exprima prin viteza de formare a produsului de reacţie gazos:

$$r = dn(H_2)/dt \quad (1)$$

Reacţia chimică este localizată la suprafaţa de contact dintre solid şi soluţie, şi de aceea viteza de reacţie va fi proporţională cu suprafaţa de contact a solidului, S:

$$dn(H_2)/dt = k \cdot S \quad (2)$$

Suprafaţa S este diferită de suprafaţa măsurabilă a probei (suprafaţa geometrică) din mai multe motive: microgeometria suprafeţei (asperităţi inevitabile pe o suprafaţă solidă), reactivitatea chimică diferită a diverselor zone ale suprafeţei solide (impurităţi superficiale, defecte de reţea, tensiuni introduse în timpul prelucrării mecanice, pete de grăsime, etc.) şi creşterea suprafeţei ca urmare a adânciturilor neregulate apărute în urma reacţiei chimice. Totuşi, pentru probe de solid bine curăţate atunci când timpul de măsurare nu este prea mare, se poate considera că suprafaţa de reacţie rămâne constantă şi este aproximativ egală cu suprafaţa geometrică.

Constanta de viteză, k, depinde de concentraţia soluţiei de hidroxid, de temperatură, de vitezele de difuzie ale reactantului spre placa de aluminiu şi de difuzie a produşilor de reacţie de la suprafaţă (dizolvarea aluminatului de sodiu şi degajarea hidrogenului). Pentru a se menţine constantă concentraţia hidroxidului se va lucra cu o cantitate mare de soluţie în comparaţie cu cantitatea de hidroxid consumată în reacţie. Pentru îndepărtarea rapidă a produşilor de reacţie de la suprafaţa aluminiului se va asigura o agitare energică a plăcilor de aluminiu şi a soluţiei în care acestea sunt plasate. În aceste condiţii se poate considera faptul că valoarea constantei de viteză nu se modifică practic în timpul experimentului.

Lucrarea urmăreşte două aspecte:

- Verificarea ecuaţiei (2) - adică verificarea faptului că din punct de vedere cinetic reacţia este de ordinul zero: numărul de moli de hidrogen degajat este direct proporţional cu timpul de reacţie, sau altfel spus: viteza de reacţie este contantă în timp daca suprafaţa de contact este constantă;
- Verificarea faptului că, constanta de viteză este direct proporţională cu suprafaţa de contact.

Partea experimentală

În figura 1 este prezentată schema instalaţiei utilizate pentru studiul cinetic al eloxării aluminiului cu hidroxid de sodiu. Vasul de reacţie (1) este un vas cu pereţi dubli (pentru termostatare atunci când se lucrează la mai multe temperaturi) sau un simplu balon cu dop rodat (când se lucrează la temperatura camerei). În vas se introduce un volum
măsurat de hidroxid de sodiu 10% (de exemplu 25 ml), apoi o plăcuţă din aluminiu cu suprafaţa, $\mathbf{S_1}$, cunoscută (determinată prin măsurători cu şublerul). Legătura între vasul de reacţie şi manometrul cu coloana de lichid, se face prin intermediul dopului rodat (2) şi a tubului flexibil (3) (din cauciuc obişnuit sau din cauciuc siliconic). Instalaţia manometrică are un vas cu diametru mare (4) cu capac etanş, pe care este fixat un tub din sticlă cu diametru mic (5). Tot pe capac este fixată o scală gradată în mm (6). În vasul larg se introduce un lichid manometric (toluen, white spirit, s.a.) de preferinţă colorat pentru a uşura citirea nivelului pe scala gradată.

Hidrogenul degajat în reacţie împinge lichidul din vasul manometric în tubul (5).

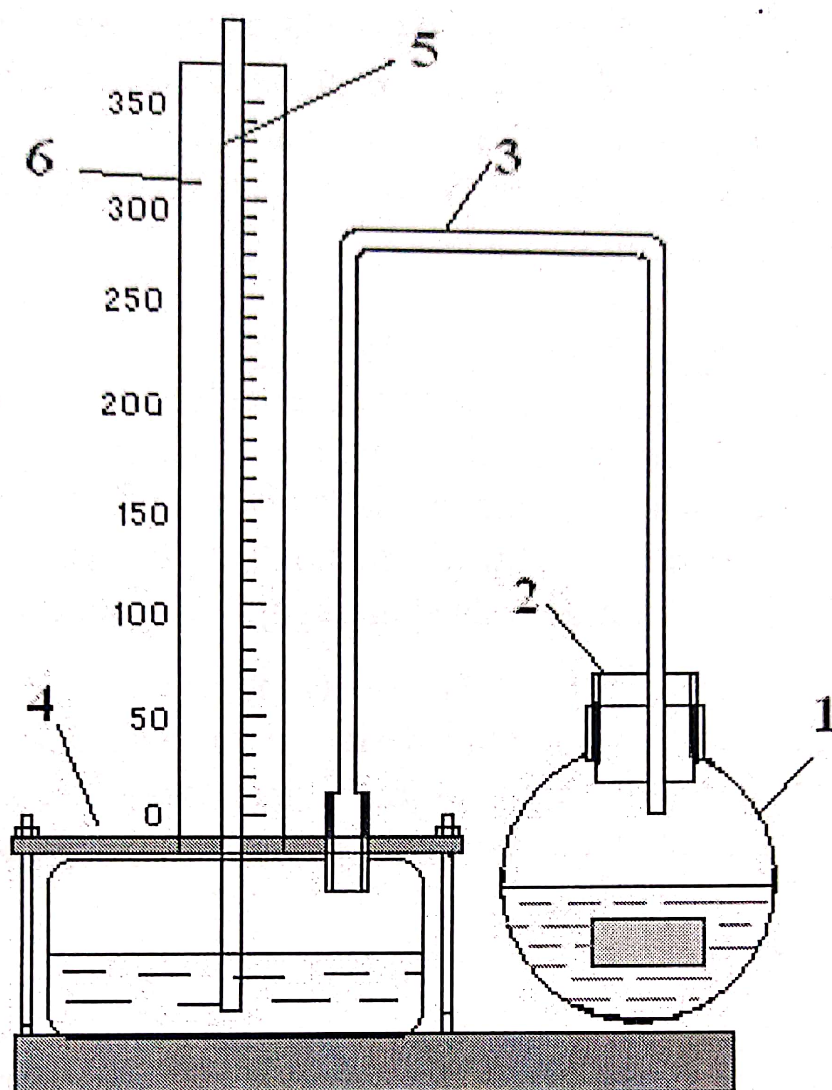


Figura 1

În momentul în care nivelul lichidului ajunge la indicația zero a scalei se pornește un cronometru. În continuare se notează timpii de reacție corespunzători unei anumite valorii a înălțimii **(h)** la care a ajuns lichidul în tub (de exemplu 50, 100, 150 … mm, sau intervale mai mici). Se fac cca. 10 citiri. Experimentul se întrerupe prin scoaterea dopului rodat de la vasul de reacție. Soluția din vas se colectează într-o sticlă de reactiv uzat, se spală vasul de reacție și prima plăcuță din Al. Se introduce în vas și o a doua plăcuță (cu suprafața $\mathbf{S_2}$ măsurată) și se adaugă un volum de soluție NaOH proaspătă,

ca şi în prima determinare. Se conectează vasul de reacţie la manometru şi se fac citirile în acelaşi mod. Se mai face un experiment similar lucrându-se cu 3 plăcuţe.

Cu datele timp-înălţime (t , h), numite date experimentale primare, se întocmeşte un tabel.

Interpretarea datelor experimentale

Conform ecuaţiei de stare a gazului perfect: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, în condiţii de temperatură şi volum constante, presiunea din sistem este direct proporţională cu numărul de moli de gaz. Variaţia presiunii gazului din instalaţie este deci proporţională cu numărul de moli de hidrogen degajat în reacţie:

$$dn(H_2) = k_2 . dp.$$

Pe de altă parte se ţine cont de faptul că variaţia de presiune în cazul: $p = \rho \cdot g \cdot h = k_2 \cdot h$, astfel încât: $dn(H_2) = k_1$, se măsoară prin înălţimea coloanei de lichid ridicată în manometru $dp = k_1 \cdot k_2 \cdot dh = k_0 . dh$

În aceste condiţii ecuaţia (2) devine:

$$dh/dt = (k/k_0) \cdot S = k_a \cdot S \qquad (3)$$

unde k_a - este constanta aparentă a vitezei de reacţie. Prin integrarea ecuaţiei (3), între momentul iniţial ($t = 0$; $h = 0$) şi un moment arbitrar (h, t), se obţine:

$$h = k_a \cdot S \cdot t \qquad (4)$$

Verificarea ecuaţiei (2) înseamnă să se verifice, conform ecuaţiei (4), dacă în coordonate $h = f(t)$ se obţine o dreaptă (figura 2) Din panta acestei drepte se calculează produsul ($k_a \cdot S$), din care apoi se calculează constanta aparentă de viteză (k_a). Verificarea dependenţei vitezei de reacţie de suprafaţa de contact metal/mediu de reacţie se poate face calculând în acelaşi mod produsele: $k_a \cdot (S_1 + S_2)$ respectiv $k_a(S_1+S_2+S_3)$.

Calculând şi în aceste cazuri valoarea constantei k_a, trebuie ca cele 3 valori obţinute să fie egale, în limita valorilor experimentale.

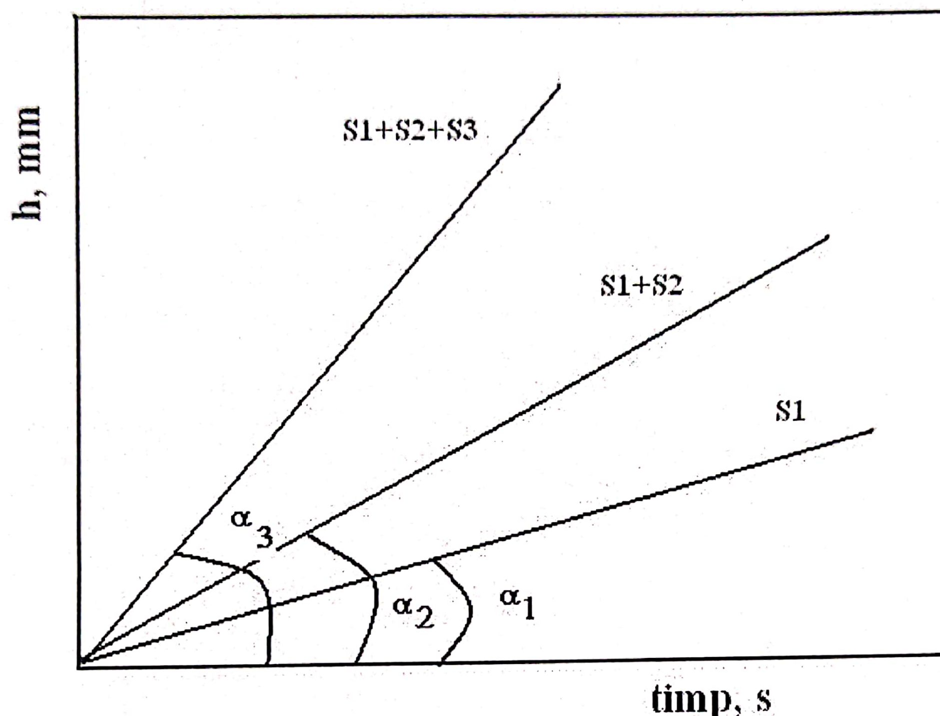


Figura 2

Observaţie

Pantele dreptelor, adică valorile produselor $k_a \cdot S$, pot fi calculate prin metoda celor mai mici pătrate, aplicată regresiei liniare, cu relaţia:

$$\text{Panta} = k_a(S_1 + \ldots) = \frac{\sum_{i=1}^{n} h_i \cdot t_i}{\sum_{i=1}^{n} t_i^2}$$

Verificarea faptului că reacţia are loc la suprafaţa de contact metal/mediu coroziv se poate face şi grafic, reprezentând produsul ($k_a \cdot S$) în funcţie de S. În aceste coordonate ar trebui să se obţină o dreaptă care trece prin origine.

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Considerații generale

Viteza unei reacții chimice este puternic influențată de temperatură și, pentru marea majoritate a reacțiilor chimice, crește exponențial cu temperatura. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este reflectată prin variația constantei de viteză cu temperatura. Pentru multe reacții această dependență se poate exprima cu ajutorul ecuației Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \qquad (1)$$

în care: k - este constanta de viteză, E_a - energia de activare a reacției, T - temperatura absolută și A - un factor preexponențial legat de frecvența ciocnirilor intermoleculare.

În scopul evaluării energiei de activare și a factorului preexponențial pentru o reacție dată este necesar să se determine experimental constanta de viteză la mai multe temperaturi și să se prelucreze aceste date conform ecuației (1). În acest scop ecuația (1) se liniarizează prin logaritmare:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \qquad (2)$$

Conform acestei ecuații, într-o diagramă ln k = f(1/T) se obține o dreaptă cu panta egală cu E_a/R (figura 1).

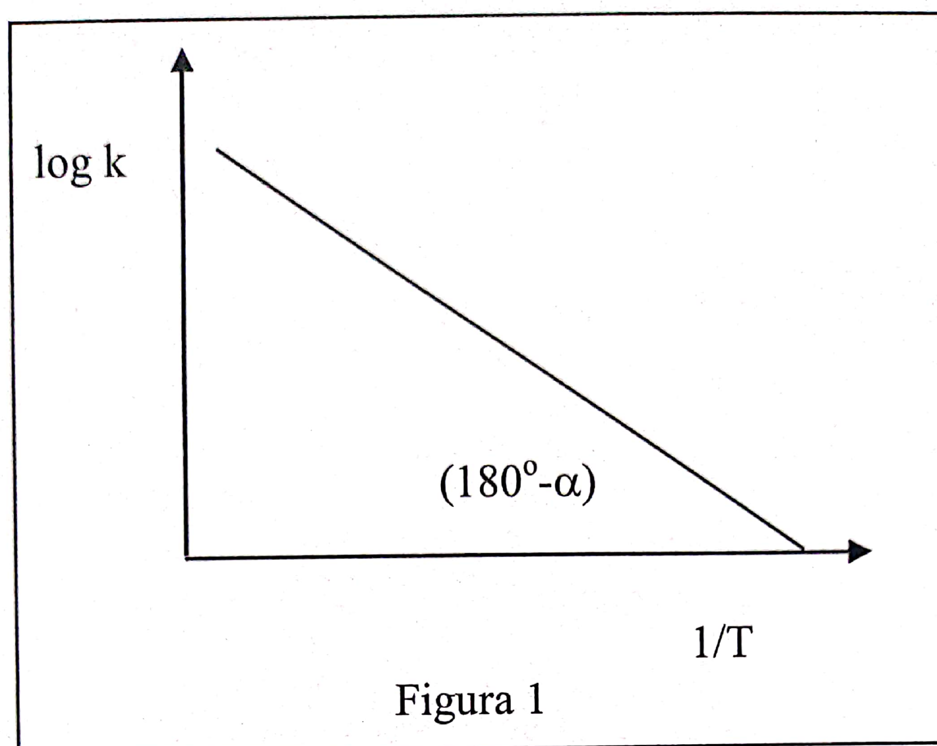


Figura 1

Panta dreptei se calculează din grafic, aceasta fiind egală cu tangenta trigonometrică a unghiului format de dreaptă cu direcția pozitivă a axei absciselor:

$$tg\ a = d\ln k/d(1/T) = tg(180o - \alpha)$$

$$\text{iar: } tg(180^o - \alpha) = AB/BC = E_a/R$$

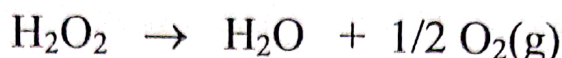
Din panta dreptei se calculează energia de activare (E_a). Factorul preexponențial (A) se calculează din ecuația (1), folosind energia de activare calculată anterior și , pe rând, toate perechile de valori k - T obținute experimental:

$$A = k/\exp(-E_a/RT) \qquad (3)$$

Pentru A se va considera media aritmetică a valorilor obținute.

Partea experimentală

Se va studia influența temperaturii asupra vitezei reacției de descompunere a apei oxigenate, catalizată de clorura ferică:



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2(g)$$

Din punct de vedere cinetic, aceasta este o reacție de ordinul unu, a cărei ecuație cinetică diferențială se poate scrie în forma:

$$- dx/dt = k(C_{0R} - x) \qquad (4)$$

în care: x - reprezintă scăderea concentrației reactantului (apa oxigenată) la un moment dat (numărul de moli de reactant transformați în unitatea de volum până la un moment arbitrar t), C_{0R} - concentrația inițială a reactantului, k - constanta vitezei de reacție și dx/dt - viteza momentană de reacție.

Prin integrarea ecuației (4), considerând drept limite momentul inițial (t = 0) și un moment arbitrar (t), se obține ecuația cinetică:

$$\ln[(C_{0R}-x)/C_{0R}] = -k \cdot t \qquad (5)$$

Pentru a urmări cinetica reacției și pentru a evalua constanta de viteză ar trebui să se măsoare concentrația reactantului ($C_R = C_{0R}-x$) sau scăderea concentrației reactantului (x) în funcție de timp. În cazul de față, deoarece unul dintre produșii de reacție este gazos, este mai comod ca în locul determinării concentrației să se măsoare volumul de oxigen degajat în reacție, în condiții de presiune și temperatură constante. Aceasta este posibil deoarece volumul de oxigen degajat la un moment dat este proporțional cu cantitatea de apă oxigenată descompusă:

$$V = C \cdot X \qquad (6)$$

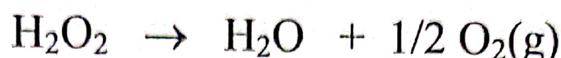
unde: V - este volumul de oxigen degajat, X- scăderea concentrației H_2O_2 și C - o constantă de proporționalitate.

Ținând cont de această proporționalitate, scăderea concentrației reactantului va fi:

$$x = B\ V \qquad (7)$$

iar:

$$C_{0R} = B \cdot V_f \qquad (8)$$



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2(g)$$

Din punct de vedere cinetic, aceasta este o reacție de ordinul unu, a cărei ecuație cinetică diferențială se poate scrie în forma:

$$- dx/dt = k(C_{0R} - x) \qquad (4)$$

în care: x - reprezintă scăderea concentrației reactantului (apa oxigenată) la un moment dat (numărul de moli de reactant transformați în unitatea de volum până la un moment arbitrar t), C_{0R} - concentrația inițială a reactantului, k - constanta vitezei de reacție și dx/dt - viteza momentană de reacție.

Prin integrarea ecuației (4), considerând drept limite momentul inițial (t = 0) și un moment arbitrar (t), se obține ecuația cinetică:

$$\ln[(C_{0R}-x)/C_{0R}] = - k \cdot t \qquad (5)$$

Pentru a urmări cinetica reacției și pentru a evalua constanta de viteză ar trebui să se măsoare concentrația reactantului ($C_R = C_{0R}-x$) sau scăderea concentrației reactantului (x) în funcție de timp. În cazul de față, deoarece unul dintre produșii de reacție este gazos, este mai comod ca în locul determinării concentrației să se măsoare volumul de oxigen degajat în reacție, în condiții de presiune și temperatură constante. Aceasta este posibil deoarece volumul de oxigen degajat la un moment dat este proporțional cu cantitatea de apă oxigenată descompusă:

$$V = C \cdot X \qquad (6)$$

unde: V - este volumul de oxigen degajat, X- scăderea concentrației H_2O_2 și C - o constantă de proporționalitate.

Ținând cont de această proporționalitate, scăderea concentrației reactantului va fi:

$$x = B\ V \qquad (7)$$

iar:

$$C_{0R} = B \cdot V_f \qquad (8)$$

în care: V_f - reprezintă volumul de oxigen degajat la sfârşitul reacţiei, când întreaga cantitate de apă oxigenată luată în lucru s-a descompus, B =1/C - o nouă constantă de proporţionalitate.

Înlocuind ecuaţiile (7) şi (8) în ecuaţia cinetică integrată (5), se obţine:

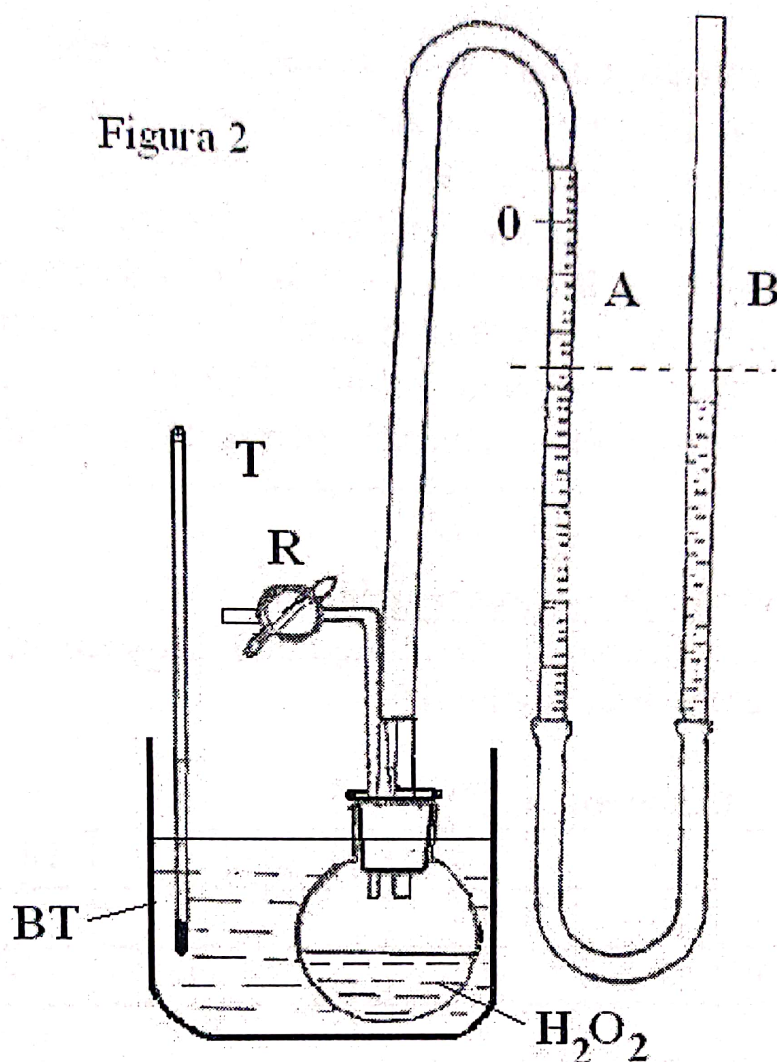
$$\ln[V_f/(V_f - V)] = k \cdot t \qquad (9)$$

Volumul de oxigen degajat, măsurat în condiţii de presiune şi temperatură constante se va determina cu instalaţia prezentată schematic în figura 2.

Instalaţia este constituită dintr-un balon, prevăzut cu un dop, în care are loc reacţia chimică. Prin dop este trecut un tub care face legătură cu atmosfera, prevăzut cu un robinet de închidere (R), şi un tub din cauciuc care face legătura cu biureta gradată (A), în care se măsoară volumul de oxigen degajat. Biureta (A) este pusă în legătură, prin intermediul unui tub de cauciuc, cu o biuretă mobilă (B) - care este folosită pentru a menţine presiunea constantă în vasul de reacţie (presiunea în vasul de reacţie este egală cu presiunea exterioară când nivelul lichidului în cele două biurete este la aceeaşi înălţime). Vasul de reacţie este introdus într-o baie termostat (B:T) a cărei temperatură se menţine constantă cu o precizie de ±0,5°C.

Modul de lucru

În vasul de reacţie se introduc (cu pipeta) 3 ml soluţie de apă oxigenată de concentraţie 3 %. Se introduce balonul în baia termostat şi se termostatează timp de 10 minute, la temperatura de lucru. După aceasta, în balonul de reacţie se introduc 5 ml soluţie de clorură ferică acidulată (0,05 mol $FeCl_3$ + 0,4 mol HCl la litru). Cu robinetul deschis se fixează dopul la vasul de reacţie, se introduce vasul în baia termostat şi, după cca. două minute se aduce nivelul lichidului în biureta (A) la valoarea zero (în partea superioară a biuretei).



În acest moment se închide robinetul (R) şi se porneşte cronometrul pentru măsurarea timpului de reacţie. Pe toată durata măsurătorilor, vasul de reacţie se agită în termostat, iar odată cu scăderea nivelului lichidului în biureta (A) se manipulează pe verticală biureta (B) pentru a menţine presiunea constantă (nivelul lichidului în cele două biurete să fie tot timpul la aceeaşi valoare). Din 3 în 3 minute se citeşte volumul de oxigen degajat (V). Se fac astfel 8-9 citiri ale volumului la o temperatură dată. În scopul evaluării volumului final (V_f) - corespunzător descompunerii totale a apei oxigenate, se măreşte viteza de reacţie prin încălzirea mediului de reacţie la 60-70°C. Pentru aceasta, fără a scoate dopul de la vasul de reacţie, se scoate balonul din baia termostat şi se

introduce într-un pahar cu apă caldă (60-70°C) în care se menţine cca. 10 minute. În apa caldă se va introduce numai fundul balonului - pentru a se evita dilatarea gazului din balon. În timpul acestei operaţii nivelul lichidului din cele două biurete se menţine la aceeaşi valoare. După acesta, balonul se introduce în baia termostat si se menţine cca. 10 minute pentru termostatare, citindu-se apoi volumul final (V_f).

Experienţa se efectuează identic la patru temperaturi: 20, 24, 28 şi 32°C.

Interpretarea datelor experimentale

Pentru fiecare temperatură, datele experimentale se trec într-un tabel de tipul tabelului 1.

Tabelul 1 – temperatura: 20°C

t, min	0	3	6	9	12	15	18	21	∞
V, cm^3	0								V_f
$\ln[V_f/(V_f-V)]$	0								

Cu datele din acest tabel se construieşte graficul $\ln[V_f/(V_f-V)] = f(t)$, trecând toate cele patru drepte în aceeaşi diagramă (figura 3). Din grafic se calculează constantele de viteză la cele patru temperaturi:

$$k(20^\circ C) = tg\ \alpha_1 = AB/BO$$

$$k(24^\circ C) = tg\ \alpha_2 = MN/NO$$

Valorile constantelor de viteză calculate din diagramă de mai jos se trec într-un tabel, după modul indicat în tabelul 2.

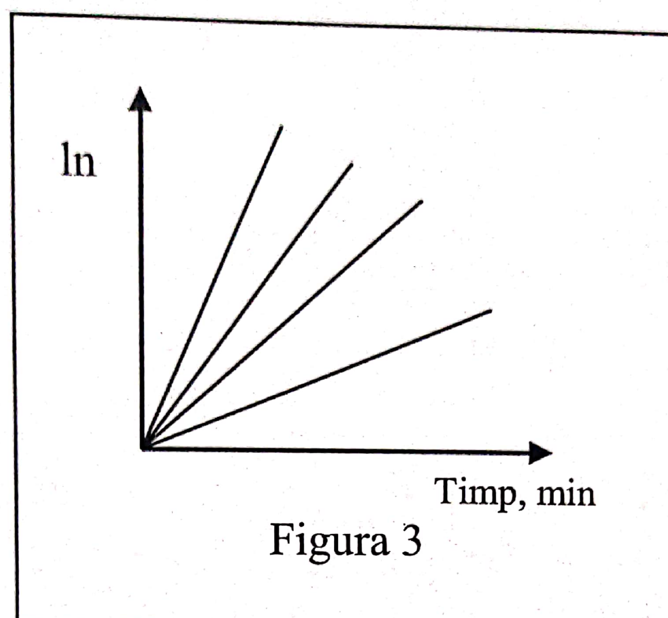


Figura 3

Tabelul 2

$t, ^oC$	20	24	28	32
T, K	293,15	297,15	301,15	305,15
k, min^{-1}				
ln k				
$10^3/T, K^{-1}$				

Datele din acest tabel servesc pentru construirea diagramei ln k = f(1/T) (figura 1), din care se calculează energia de activare $\mathbf{E_a}$ şi factorul preexponenţial **A**, după modelul descris în partea introductivă a referatului.